UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre: 72
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention: **Sciences**

PAR

LOUISETTE SCHWARTZ
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

Ière Thèse:

Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique en milieu liquide.

IIème Thèse:

Proposition donnée par la faculté.

Soutenues le 25 juin 1930 devant la Commission d'examen:

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN, MIGNONAC } examinateurs

IMPRIMERIE SPECIALE, STRASBOURG
1930

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre: 72
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention: **Sciences**

PAR

LOUISETTE SCHWARTZ
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

Ière Thèse:

Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique en milieu liquide.

IIème Thèse:

Proposition donnée par la faculté.

Soutenues le 25 juin 1930 devant la Commission d'examen:

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN, MIGNONAC } examinateurs

IMPRIMERIE SPECIALE, STRASBOURG
1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON, P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT, GIGNOUX, FRECHET
Professeurs : G. VALIRON . . . . . Analyse supérieure
P. WEISS . . . . . Physique générale
H. OLLIVIER . . . . . Physique générale
L. HACKSPILL . . . . . Chimie minérale
H. GAULT . . . . . Chimie organique
E. TOPSENT . . . . . Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD . . . . . Botanique
E. TERROINE . . . . . Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . Pétrographie
E. CHATTON . . . . . Biologie générale
R. THIRY . . . . . Mécanique
G. CERF . . . . . Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS . . . . . Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD . . . . . Physique expérimentale
P. FLAMANT . . . . . Mathématiques générales
E. CORNEC . . . . . Chimie générale
P. de BEAUCHAMP . . . Biologie générale
L. BOUNOURE . . . . . Zoologie
G. FOEX . . . . . Physique générale
H. CHERMEZON . . . Botanique
G. REMPP . . . . . Physique du Globe
R. ROMANN . . . . . Chimie physique et électro-chimie
N. . . . . Astronomie
N. . . . . Physique biologique

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

G. FRIEDEL . . . . . Minéralogie
J. LAGARDE . . . . . Botanique
CH. STÆHLING . . . Chimie appliquée
J. LACOSTE . . . . . Physique du Globe
G. HUGEL . . . . . Chimie du Pétrole
H. WEISS . . . . . Physico Chimie du Pétrole
H. MILLOUX . . . . . Mathématiques
A. ROUSSEL . . . . . Mathématiques générales
P. SOLEILLET . . . . . Physique mathématique
M. FAILLEBIN . . . . . Chimie appliquée
G. MIGNONAC . . . . . Chimie organique

Secrétaire : G. CUVIER.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A mon cher Maître

Monsieur G. MIGNONAC

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0013

INTRODUCTION

Dans son étude sur la catalyse en système gazeux, M. Sabatier a expliqué les réactions d'hydrogénation par la production temporaire d'hydrures du métal. Il fait en outre remarquer que: « Cette notion n'implique pas nécessairement l'état gazeux de la matière transformable, et on peut prévoir que la même réaction pourra être accomplie sur une matière liquide, intimement mélangée à un métal divisé, capable de fixer temporairement de l'hydrogène. Pour que ce dernier puisse arriver au contact du métal, il faut que sa solubilité dans le liquide soit rendue suffisamment forte, ce qui exige, sous la pression ordinaire, une température basse, ou s'il faut chauffer, une forte pression d'hydrogène. »

Dans son livre *La Catalyse*, M. Paul Sabatier signale que la première tentative d'hydrogénation catalytique en milieu liquide a été effectuée en 1903 (1), dans le but de préparer des corps gras solides à partir de corps gras liquides, c'est-à-dire de réaliser la transformation des huiles en graisses. Le nickel a été employé comme catalyseur et ce procédé a servi de base à une industrie intéressante.

Dans la suite on a cherché à généraliser l'emploi des méthodes d'hydrogénation catalytique en milieu liquide, celles-ci présentant en effet sur la méthode originale de Sabatier, qui exige la volatilisation préalable de la substance, l'avantage de permettre le traitement de corps peu volatils ou facilement décomposables.

On a utilisé différents catalyseurs : 1) des métaux précieux, comme le palladium et le platine (Paal, Willstetter).

(1) Brevet allemand Leprince et Siweke. 141.029; 1903; Brevet anglais Normann 1515; 1903. Chem. Cent. 1903 (I) 1199.

2) le nickel (Ipatief, Brochet, Senderens). Ce sont les métaux précieux qui ont manifesté la plus grande activité; ils ont permis de réaliser facilement, au sein de différents solvants, des hydrogénations à température peu élevée. Quant au nickel, si l'on excepte sa première utilisation à l'hydrogénation des huiles, il a tout d'abord été mis en œuvre, en milieu liquide, par Ipatief, dans des conditions très particulières, à température relativement élevée (250-300°, quelques fois 500°) et en présence d'hydrogène sous très forte pression (100-200-300 atm).

C'est Brochet et en même temps Senderens qui ont généralisé la méthode déjà mise en œuvre dans l'industrie pour la transformation des corps gras, et utilisé le nickel en milieu liquide, dans les mêmes conditions que les métaux précieux.

On possède, à l'heure actuelle une gamme de catalyseurs d'activité variable, permettant de réaliser à température peu élevée et en présence de différents solvants, l'hydrogénation catalytique avec une très grande souplesse, ce qui permet d'arrêter la fixation d'hydrogène à des stades intermédiaires et de suivre le mécanisme de la transformation. De nombreux auteurs, parmi lesquels nous pouvons citer : MM. Grignard, Kelber, Mignonac, Vavon, Berthon, Salkin, Rupe, von Braun, Wedeking, se sont appliqués à préciser ce mécanisme ; de plus, ils ont établi, dans chaque cas particulier, les conditions les plus favorables à l'hydrogénation : température, pression, agitation, pureté des produits; ils ont mentionné que les opérations étaient effectuées sur des substances pures ou dissoutes dans des solvants appropriés.

Nous nous sommes proposés d'examiner tout particulièrement l'influence du solvant dans l'hydrogénation en milieu liquide.

Dans ce but, nous nous sommes attachés :

1) à préparer un catalyseur pouvant être reproduit avec facilité, toujours identique à lui-même.

2) à réaliser une technique nous permettant de rendre toutes nos expériences comparables.

Ceci fait, nous avons recherché :

a) l'influence de la concentration et son rapport avec la vitesse d'hydrogénation pour un même solvant.

b) l'influence de la structure du solvant sur cette même vitesse.

L'emploi de solvants à structure chimique trop différente conduisant à des résultats difficiles à interpréter, nous nous sommes limités à l'étude de solvants neutres et de structure analogue, choisis dans les groupes : hydrocarbures, alcools et éthers.

Comme substance absorbant l'hydrogène, nous avons pris un carbure, l'indène, qui présente l'avantage de fixer aisément l'hydrogène, d'être neutre et de conduire à des produits d'hydrogénation également neutres. En outre, nous pouvions avoir à notre disposition ce carbure, très pur et en quantité suffisante pour toutes nos expériences.

Dans la suite, il nous a paru intéressant d'appliquer les méthodes que nous avions instituées pour l'étude des solvants, à l'étude de l'hydrogénation de différentes fonctions dans un même solvant.

Le présent travail se divisera en quatre parties.

Dans la première partie nous exposerons les conditions générales de l'hydrogénation et la technique que nous avons mise en œuvre.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude du rôle des solvants; elle sera divisée en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre comprendra l'exposé des travaux qui ont été effectués jusqu'à ce jour.

Le deuxième chapitre sera relatif à l'influence de la concentration.

Dans le troisième chapitre nous exposerons l'étude proprement dite des solvants qui seront :

1) les hydrocarbures,
2) les alcools,
3) les éthers.

Le quatrième chapitre sera consacré aux conclusions de cette étude.

Dans la troisième partie, nous nous occuperons de l'hydrogénation des fonctions.

Dans un premier chapitre, nous analyserons les travaux qui se rapportent à cette question.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les différentes fonctions:

1) les cétones;
2) les dérivés éthyléniques et acétyléniques;
3) les phénols et leurs dérivés.

Nous exposerons ensuite l'interprétation des résultats.

Le troisième chapitre sera relatif à l'étude du mécanisme de l'hydrogénation du phénol.

Enfin les conclusions générales de tout notre travail feront l'objet de la quatrième partie.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon cher Maître, M. Mignonac, pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes études. Qu'il veuille bien accepter ce travail comme hommage de ma profonde gratitude.

Je remercie également la Société des Amis de l'Université qui a bien voulu m'accorder une subvention pour l'impression de cette thèse.

PREMIÈRE PARTIE.

TECHNIQUE DE L'HYDROGENATION

Pour rechercher l'influence de la structure du solvant sur la vitesse d'hydrogénation et plus tard, pour l'étude des fonctions, il était indispensable que toutes nos expériences soient comparables afin que les changements observés dans l'hydrogénation soient dûs uniquement à la variation d'un facteur de notre choix. En particulier, nous nous sommes assurés de la constance du catalyseur et nous avons fixé une fois pour toutes les conditions de température et de pression.

1) Catalyseur.

La nécessité d'avoir le même catalyseur nous a conduit à utiliser le nickel. Celui-ci est préparé par calcination du nitrate de nickel et réduction de l'oxyde obtenu, pendant 24 heures, par un lent courant d'hydrogène, dans un four chauffé à 330° et maintenu à cette température par un régulateur. Le four est constitué par un bloc d'aluminium, chauffé électriquement, percé de quatre trous : l'un de ces trous comporte le régulateur, les autres renferment les tubes à réduction. Ce dispositif permet de réduire simultanément trois catalyseurs dans les mêmes conditions. Nous avons vérifié par des expériences que ces trois catalyseurs étaient identiques. On peut facilement, de cette manière, préparer successivement des catalyseurs de même activité. Cependant pour éliminer toute cause d'erreur due à une diminution d'activité accidentelle, nous avons toujours utilisé un des catalyseurs comme témoin, en effectuant avec celui-ci la même hydrogénation dans les mêmes conditions, les deux autres servant à faire les mesures.

La comparaison des courbes de l'hydrogénation du témoin permettra de reconnaître si la réduction a été bonne.

Pour chaque catalyse, nous avons employé 1 gr. de nickel, ce qui correspond à une vitesse suffisante d'hydrogénation. D'ailleurs, si on double la quantité de catalyseur, la vitesse d'hydrogénation est un peu plus grande, mais n'est pas doublée, ceci lorsqu'on est en présence d'une quantité assez faible de corps à hydrogéner, en l'occurence, 5 gr. d'indène. (fig. 1).

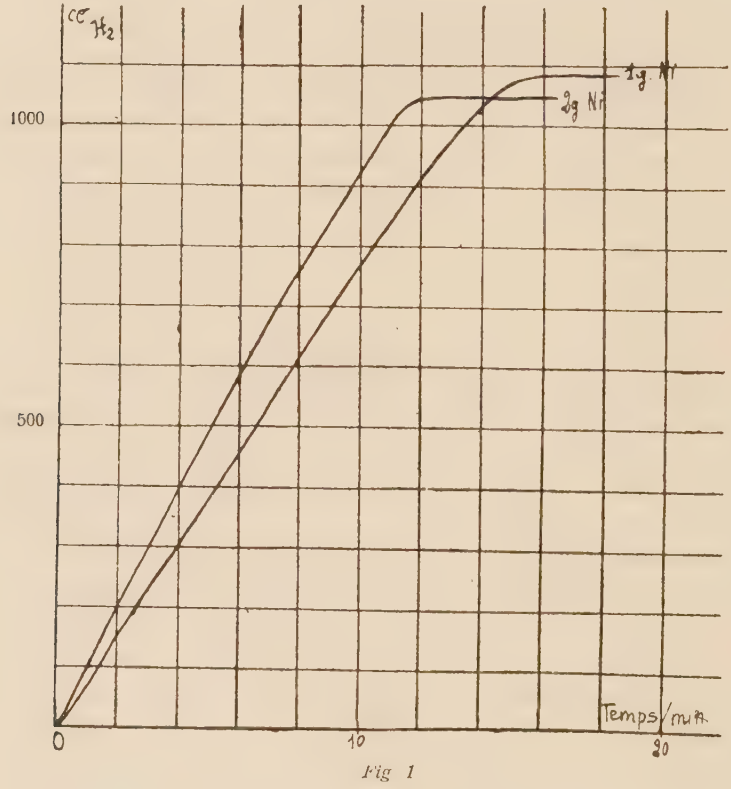


Fig 1

2) Appareil.

L'appareil servant aux hydrogénations se compose d'une fiole à agiter d'un modèle couramment employé au labora-

toire. C'est un vase Erlenmeyer muni d'une tubulure latérale deux fois recourbée, ce qui évite les projections du catalyseur dans la canalisation (fig. 2). Cette fiole, dans laquelle on

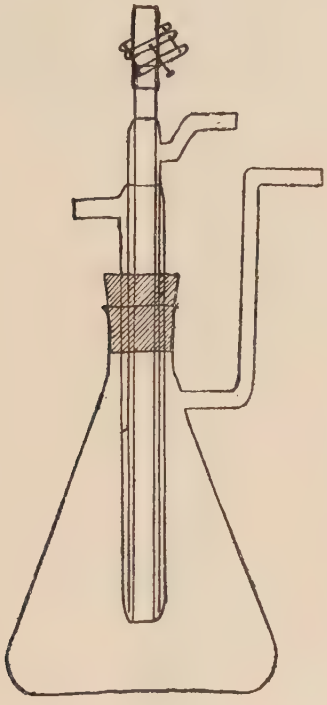


Fig. 2

introduit le liquide et le catalyseur, est mise en communication avec un tube mesureur renfermant l'hydrogène. Elle est fermée par un bouchon de liège qui porte un tube permettant la purge de l'appareil. On agite régulièrement à l'aide d'une machine de Grignard. Sur le plateau de la machine, on peut fixer trois fioles, ce qui permet de faire trois hydrogénations simultanément.

3) Température.

La vitesse d'hydrogénation d'un corps peut varier considérablement suivant la température à laquelle on opère. Pour maintenir celle-ci constante et éliminer les causes de

variation (chaleur dégagée par la réaction, influence du milieu ambiant) nous avons disposé à l'intérieur des fioles des petits réfrigérants (fig. 3) fixés dans le bouchon, dans

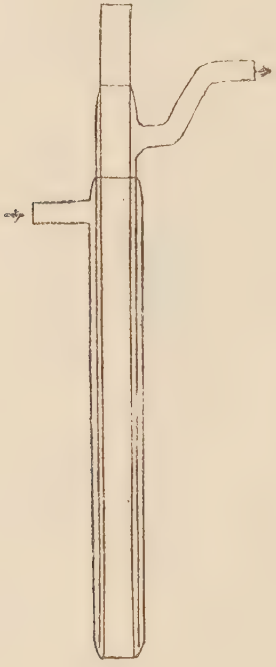


Fig. 3

lesquels nous avons fait circuler un courant d'eau, maintenue à température constante. L'eau passe successivement dans les trois réfrigérants et sa température est déterminée à l'entrée et à la sortie de l'appareil. La plupart de nos essais ont été effectués à des températures comprises entre 10 et 12°.

Hydrogène.

L'hydrogène qui a servi aux différentes opérations est de l'hydrogène électrolytique. Etant suffisamment pur, il est

simplement séché sur du chlorure de calcium au sortir du tube mesureur. Il est utilisé sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Au moyen de cet appareillage relativement simple, nous avons pu réaliser la constance de l'hydrogénation, et obtenir à des intervalles très éloignés, pour une même substance, des courbes identiques.

DEUXIÈME PARTIE.

ETUDE DU ROLE DES SOLVANTS

CHAPITRE PREMIER

Historique

Parmi les nombreux auteurs qui ont effectué des travaux sur l'hydrogénation catalytique en milieu liquide, quelques-uns ont observé que le solvant exerce une action plus ou moins favorable sur la fixation d'hydrogène.

Brochet (1) ne définit pas le rôle du solvant, mais il indique qu'on peut mettre le corps en solution dans l'eau ou un solvant approprié.

Kelber (2) en 1913, en utilisant un catalyseur au platine, remarque que les dissolvants les plus favorables sont : l'eau, l'alcool plus ou moins étendu, et l'acide acétique. Le benzène, l'acétone, l'éther ordinaire, l'éther acétique sont moins avantageux : le chloroforme est plutôt nuisible.

Vavon (3), en travaillant également avec le platine, a indiqué qu'il était bon d'utiliser des solvants tels que l'éther, l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique. Il fait remarquer que le choix du solvant peut varier avec la substance à traiter.

Plus tard, en 1925, Vavon et Berthon (4) classent les solvants par vitesse décroissante d'hydrogénation. Ce classement est le suivant : acide acétique, éther, acétate d'éthyle, alcool.

---

(1) Brochet, Bull. Soc. Chim., t. 15, p. 557. 1913.
(2) Kelber B. 49, p. 55.
(3) Vavon A., 1914, t. I, p. 148.
(4) Vavon et Berthon. Bull. Soc. Chim. 1925, t. 37, p. 296.

En 1927, Vavon indique à nouveau ces mêmes solvants comme étant les plus employés. « En présence de noir de platine, c'est l'acide acétique qui conduit aux meilleurs résultats : les réactions sont plus rapides et les hydrogénations plus poussées. »

D'autre part, Boeseken (1), en 1915, fait une étude plus approfondie du rôle du dissolvant. Il utilise d'abord quelques solvants tels que l'eau, l'éther, l'alcool, l'éther acétique et contrairement à ce que d'autres auteurs avaient déjà trouvé, il constate que ces différents corps ont une action pernicieuse sur le platine. Non seulement ils retardent l'hydrogénation, mais l'arrêtent au bout de peu de temps.

Boeseken fait en outre l'examen systématique des acides aliphatiques comme solvants, dans l'hydrogénation au platine. Les courbes d'hydrogénation, résultant d'une série de mesures, montrent que tous ces acides sont des dissolvants de même nature; l'action plus faible observée pour l'un d'eux : l'acide butyrique, peut être attribuée à des impuretés.

Nous avons repris cette étude des solvants en les choisissant dans les séries des hydrocarbures, des alcools et des éthers. Nous avons observé des vitesses nettement différentes et nous avons essayé de définir le rôle de la structure du solvant dans l'hydrogénation catalytique.

(1) Boeseken. R. TR. Ch. des Pays-Bas, t. 35, p. 288.

CHAPITRE II

Influence de la concentration

Cette influence a été déterminée par une série de mesures effectuées avec des solutions d'indène de concentration croissante, en utilisant comme solvants l'hexane et l'alcool.

A. *Etude des solutions dans l'hexane.*

Nous avons commencé nos mesures en partant d'une concentration de 0,25 %. Nos expériences ont été effectuées dans les conditions suivantes :

Indène dans l'hexane. Volume total: 50 cc. T = 11°. Catalyseur: 1 g. de nickel										
Concentrations: % :	0.25	0.50	1	2	5	10	20	40	80	100
vitesse/min. cc.:	75	75	79	76	78	77	65	45	25	7

Les courbes sont représentées sur la figure 4.

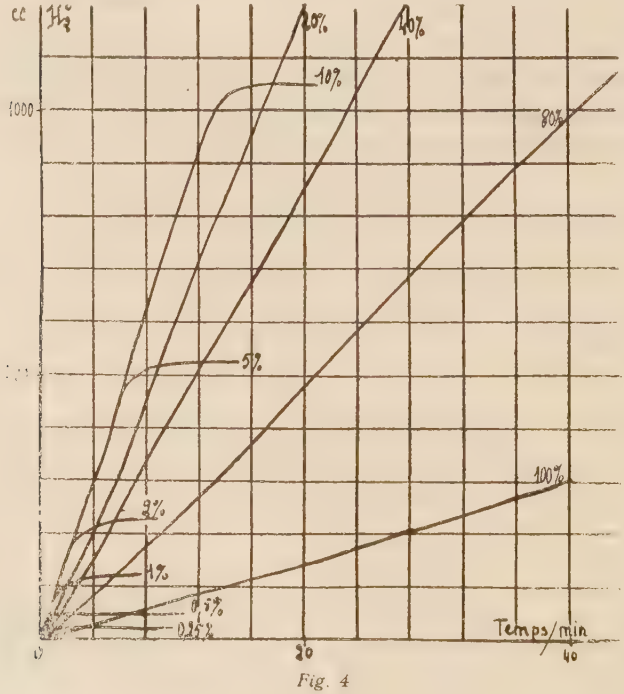


Fig. 4

On remarque que, à partir de 10 % d'indène, la vitesse diminue progressivement lorsque la concentration augmente pour devenir très petite quand l'indène est pur.

D'autre part, on voit que pour toutes les concentrations inférieures à 10 %, la vitesse reste absolument constante et égale à celle de la solution à 10 %. On peut tracer une courbe de la vitesse en fonction de la concentration. (Courbe I, fig. 5). Dans ces limites, la vitesse n'est pas influencée par la quantité de corps contenue dans la solution : elle représente la vitesse d'hydrogénation propre au catalyseur, en présence d'indène en solution dans l'hexane.

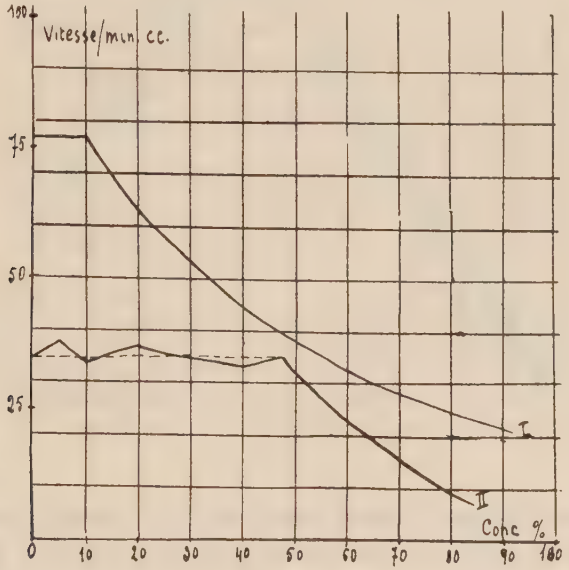


Fig. 5

B. *Etude des solutions dans l'alcool.*

Si, au lieu d'hexane, nous prenons l'alcool éthylique comme solvant, nous observons les mêmes phénomènes, mais la concentration limite est beaucoup plus élevée.

Indène dans l'alcool. Volume total : 50 cc. T = 11°. Catalyseur : 1 g. de nickel								
Concentrations : °/.. :	2	5	10	20	30	40	50	60
vitesse/min. cc. :	36	38	34	37	34	33	35	24

On voit que la vitesse est à peu près la même pour toutes les concentrations inférieures à 50 %. Toutes les courbes se groupent (fig. 6). Ce n'est que pour 60 % d'indène que nous

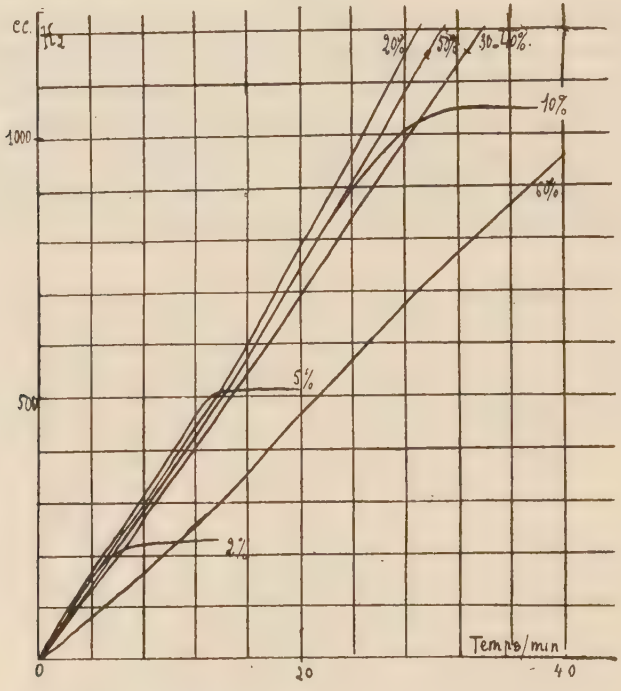


Fig. 6

avons observé une vitesse nettement plus faible. Nous avons représenté la variation des vitesses sur la courbe II, fig. 5.

Si nous opérons sur un volume plus petit, et à la même concentration, par exemple : 50, 40, 30 cc. de solution alcoolique, contenant respectivement 5, 4, et 3 cc. d'indène, la vitesse varie légèrement et augmente à mesure que le volume total diminue :

Indène dans l'alcool. Concentration : 10 %. T=11,5°. Catalyseur : 1 g. de nickel			
Volume total :	50	40	30
vitesse/min. cc. :	30	37	40

Voir les courbes fig. 7.

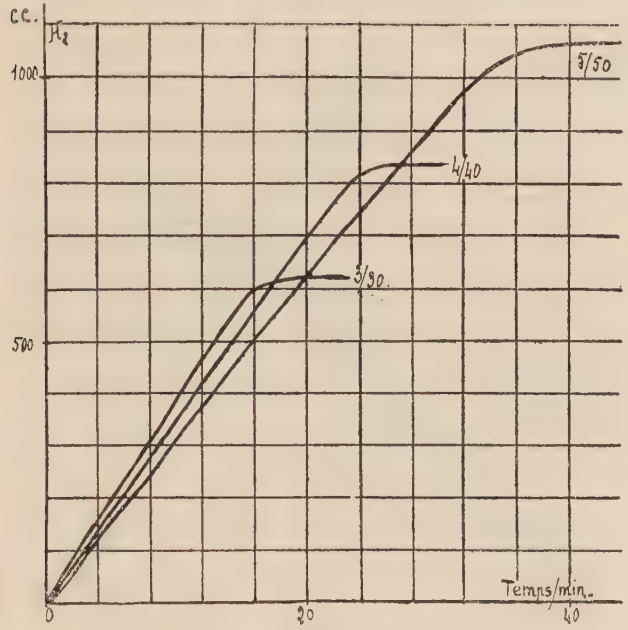


Fig. 7

Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de catalyseur augmente proportionnellement à la quantité de liquide; c'est bien ce que nous avions observé en doublant la quantité de catalyseur, soit 2 gr. de nickel pour 50 cc. de solution.

Essais d'hydrogénation du benzonitrile

Nous avons reproduit ces mêmes expériences en substituant le benzonitrile à l'indène et en opérant dans l'alcool éthylique.

Pour des concentrations de 2, 5, 10, 20 p. c., la vitesse est sensiblement la même.

Benzonitrile dans l'alcool. Vol. total: 50 cc. T=11°. Catalyseur: 1 g. de nickel				
Concentrations %:	2	5	10	20
vitesse par 10 min.:	50	50	45	50

Les courbes correspondantes sont représentées sur la fig. 8.

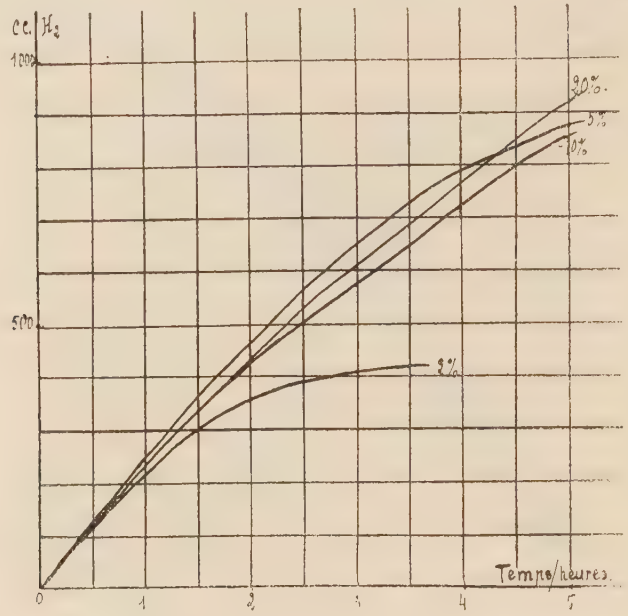


Fig. 8

Toutes les hydrogénations de l'indène ont été effectuées en milieu neutre.

Nous avons voulu nous rendre compte si l'alcalinité ou l'acidité du milieu avait une influence sur le catalyseur. Pour cela, nous avons fait des hydrogénations dans l'eau distillée pure, acide ou alcaline. L'indène n'étant pas soluble dans l'eau, nous avons pensé que la modification n'affecterait que le catalyseur. Dans ces conditions, les courbes (fig. 9) n'indiquent pas de différences bien sensibles.

Indène dans l'eau. Vol. total : 50 cc. Conc. 10 %. T = 24°. Catalyseur : 1 g. de Ni.			
Milieu :	neutre	alcalin	acide
Vitesse/min. cc. :	8	8,5	8,7

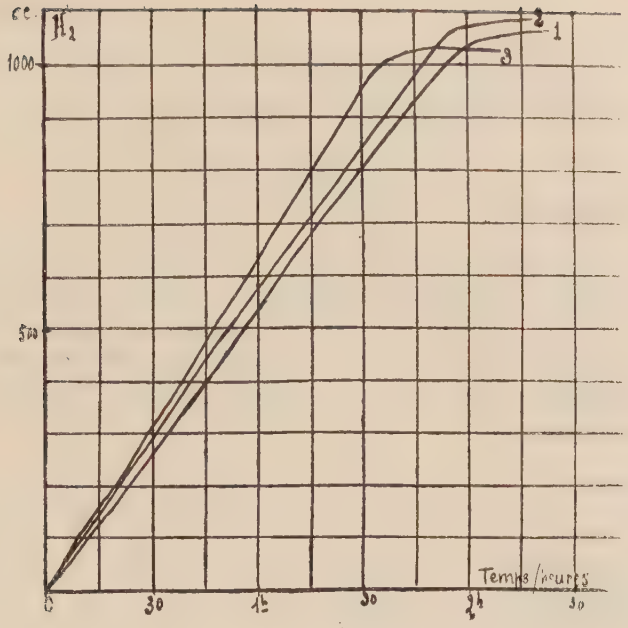


Fig. 9

Les expériences en milieu acide nous montrent que de petites quantités d'acide sulfurique sont sans action sur le nickel en milieu liquide. Il peut au contraire exister des différences très nettes de vitesse si la base ou l'acide agissent sur le corps à hydrogéner. Mais alors intervient une action indépendante de celle du solvant, ainsi que nous le verrons plus tard.

CHAPITRE III

ETUDE DES SOLVANTS

I. — Hydrocarbures.

a) *Benzène.*

En étudiant qualitativement l'action des solvants, nous avons comparé l'hexane et le benzène et nous avons été frappés de la très grande différence qui existe entre ces deux carbures. Alors que dans l'hexane l'hydrogénation est extrêmement rapide (vit. 45 cc. par min.) dans le benzène, elle n'a pas lieu.

Nous avons pensé que les mauvais résultats obtenus avec le benzène pouvaient être dûs à des impuretés qui paralysaient le catalyseur. Nous avons repris ce même benzène (benzène Poulenc, pur pour cryoscopie), et nous l'avons soigneusement purifié, en le traitant successivement par l'acide sulfurique et la soude concentrée, puis en le laissant séjourner sur des copeaux de cuivre pour détruire les produits sulfurés. Le benzène rectifié après séchage, était rigoureusement exempt de thiophène. Nous l'avons alors employé comme solvant, mais les résultats n'ont pas été meilleurs : l'indène ne s'hydrogénait pas. Nous avons essayé de changer le catalyseur et d'en prendre un autre plus actif, mais cette fois encore, l'hydrogénation de l'indène ne se produisait pas.

En opérant à de plus fortes concentrations, nous avons constaté que l'indène commençait à s'hydrogéner: très lentement pour 30 % d'indène, un peu plus rapidement pour 50 %. Ceci montre que le solvant paralysait le catalyseur. En augmentant la concentration d'indène, on diminue son influence et l'hydrogénation commence.

Indène dans benzène. Vol. total : 50 cc. T=19°. Catalyseur : 1 g. de nickel				
Concentrations : % :	10	20	30	50
vitesse par heure: cc.:	pas d'hydrogénation		32	130

courbes fig. 10.

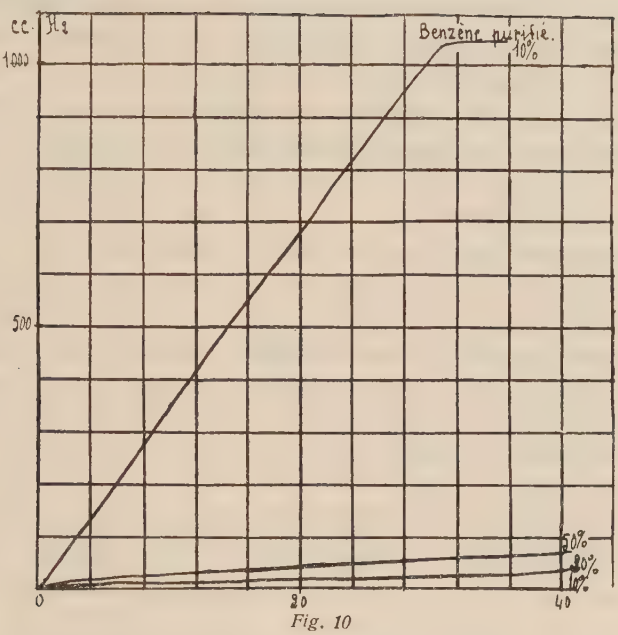


Fig. 10

A quoi était dûe cette action du benzène?

Nous avons remarqué que la solution brunissait dès que nous introduisions le catalyseur dans le mélange benzène-indène, ce qui ne se produisait pas avec l'hexane. Cette coloration brune n'est pas observée en mettant le catalyseur dans le benzène seul ou dans l'indène seul. Il y a donc réaction entre le catalyseur, l'indène et les impuretés du solvant. Après un moment d'agitation pendant lequel nous n'avons constaté aucune fixation d'hydrogène, nous avons séparé le catalyseur par centrifugation et distillé le benzène. Le distillat était mélangé à une nouvelle quantité d'indène et remis en contact avec un catalyseur fraîchement réduit. Cette fois, la solution ne brunit plus et l'hydrogénation a lieu avec une vitesse appréciable puisqu'elle est terminée en moins d'une heure. (Essai 1).

Par conséquent, par action du catalyseur sur le benzène, nous sommes arrivés à une purification beaucoup plus grande que par tous les moyens chimiques employés. Le nickel, étant

très divisé, a absorbé, grâce à sa très grande surface, les impuretés du benzène, même infimes, mais qui suffisaient à empoisonner le catalyseur et à empêcher totalement l'hydrogénation. La solution ayant servi à la précédente hydrogénation a été redistillée, après centrifugation, et le benzène a été utilisé pour une nouvelle opération. Nous avons constaté une augmentation de la vitesse dûe à une purification plus grande encore. (Essai 2).

Nous avons pensé qu'un autre métal, également divisé, pourrait jouer le même rôle que le catalyseur au nickel, et nous avons essayé d'employer le cuivre électrolytique en poudre très fine. En effet, le benzène, maintenu pendant deux heures à l'ébullition à reflux sur de la poudre de cuivre, conduit à des résultats comparables à ceux qui ont été obtenus avec le benzène redistillé après un contact prolongé avec le catalyseur. (Essai 3). (1).

Nous avons encore fait deux hydrogénations successives en redistillant le benzène entre chaque opération et en remettant une nouvelle quantité d'indène fraîchement distillé (essais 4 et 5). Nous avons ainsi obtenu trois courbes identiques, ce qui montre que le benzène était complètement purifié après la distillation sur le cuivre. Cependant, nous verrons plus tard que ce moyen ne suffit pas toujours.

En raison de leur quantité extrêmement faible, nous n'avons pu nous rendre compte de la nature des impuretés, mais nous pensons que celles-ci peuvent être constituées par des produits sulfurés.

Pour être tout à fait assurés de l'exactitude de nos mesures sur les vitesses d'hydrogénation dans le benzène, nous avons encore fait des essais avec des benzènes de différentes provenances.

Nous avons repris un échantillon de benzène Poulenc, pur, cristallisable, nous avons fait deux opérations successives et nous avons obtenu une même valeur de la vitesse. (Essais 6 et 7).

(1) Dans l'industrie de la Métraline Schroeter (Ann. t. 426, p. 1—16, 1922) est également parvenu à débarrasser la naphtaline des dernières traces d'impuretés pouvant empêcher la catalyse, par chauffage préalable avec des métaux pulvérisés ou très fusibles.

Puis nous avons essayé le benzène Kahlbaum et deux fois de suite, nous avons observé une vitesse un peu plus grande que celle mesurée avec le benzène Poulenc. (Essais 8 et 9).

Enfin nous avons préparé du benzène par chauffage de l'acide benzoïque avec de la chaux. Nous avons ainsi obtenu un produit qui a donné la même vitesse que le benzène Kahlbaum. (Essai 10). Dans l'ensemble, nous avons trouvé une grande concordance des courbes.

Indène dans benzène. Vol. tot.: 50 cc. Conc. 10 %. T=11,5° Catalyseur: 1 g. de Ni.										
Essais n° :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vitesse/min. cc.:	13	34	30	33	33	30	31	36	37	37

On voit sur la figure 11 l'ensemble des courbes du benzène; elles n'ont pu être toutes représentées, car, pour le plus grand nombre, elles se superposent. Nous avons noté par des numéros les différents essais correspondant aux mêmes courbes.

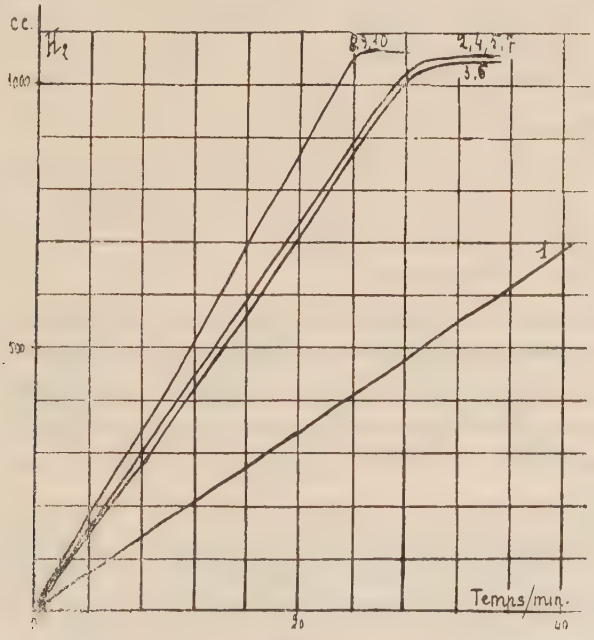


Fig. 11

Pour comparer la vitesse du benzène à celle des autres carbures, nous avons choisi la courbe n° 5 qui correspond à la moyenne de plusieurs essais et qui est, d'ailleurs, peu différente des courbes voisines.

Le procédé de purification mis en œuvre au cours de cette étude du benzène, nous a, dans la suite, beaucoup facilité le travail pour l'examen des autres substances; il nous a permis d'obtenir avec des produits de différentes provenances des courbes d'hydrogénation concordantes et d'assurer ainsi l'exactitude de nos mesures.

Pour l'étude des autres solvants, nous avons opéré comme suit :

Les solvants, choisis le plus pur possible, ont été tout d'abord rectifiés sur du cuivre. On fait un essai d'hydrogénation, puis on récupère le solvant. Ce solvant récupéré est utilisé pour une nouvelle hydrogénation. Après cette dernière on peut encore récupérer le solvant une deuxième fois. Ces traitements sont continués jusqu'à ce que l'on obtienne une série de courbes de vitesse identiques. Certains solvants ont été plus difficiles à purifier et le contact avec le catalyseur a été répété 4 ou 5 fois.

b) *Monoalcoylbenzènes.*

De la même manière que précédemment, nous avons étudié toute une série de dérivés du benzène et nous avons commencé par les plus simples : les dérivés mono-substitués: toluène et éthylbenzène.

Toluène. — En solution toluénique, au début, les hydrogénations étaient lentes, et nous avons également remarqué que la solution brunissait au contact du catalyseur. (Essai 1).

Nous avons alors pris un autre échantillon de toluène soigneusement purifié : la vitesse avait presque doublé. (Essai 2).

Du toluène distillé sur du cuivre a servi comme solvant (essai 3), et nous l'avons encore utilisé pour une deuxième hydrogénation en le redistillant (essai 4). Nous avons ainsi obtenu deux courbes parfaitement concordantes.

Enfin, nous avons encore hydrogéné trois fois de suite de l'indène dans du toluène fraîchement purifié et en utilisant chaque fois le solvant de l'hydrogénation précédente, redistillé, nous avons atteint une vitesse limite égale à celle que nous avions déjà obtenue. (Essais 5, 6 et 7).

Indène dans toluène. Vol. tot. : 50 cc. Conc. 10 %. T=11,5°. Catalyseur : 1 g. de Ni.							
Essais n°	1	2	3	4	5	6	7
Vitesse/min. cc. :	8	25	44	41	26	30	42

Les courbes sont représentées sur la figure 12. Les maxima observés concordent parfaitement : essais 3, 4 et 7.

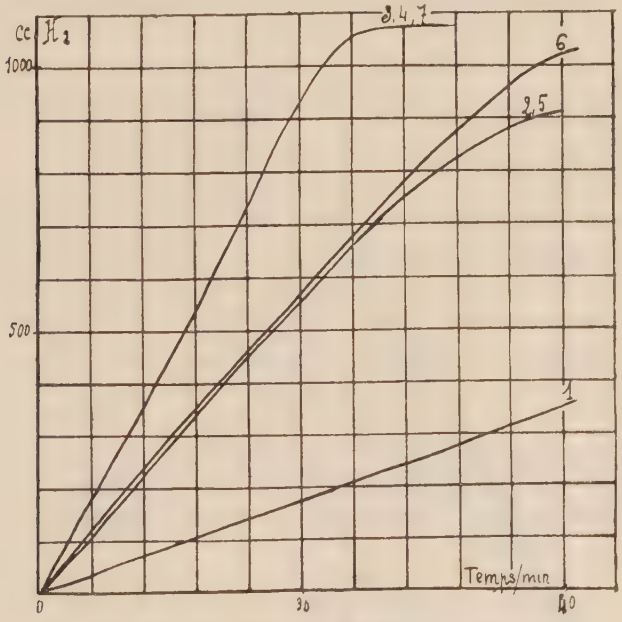


Fig. 12

Ethylbenzène. — Le premier essai a été effectué avec de l'éthylbenzène simplement rectifié : l'absorption était extrêmement lente (essai 1). Mais après purification par le catalyseur, nous avons noté une grande augmentation de la vitesse. (Essai 2).

Nous avons reproduit ces expériences en prenant de l'éthylbenzène frais, (essai 3), et en le redistillant deux fois de suite, nous avons observé une vitesse de plus en plus grande, d'un essai au suivant. (Essais 4 et 5).

Deux hydrogénations effectuées en purifiant l'éthylbenzène sur du cuivre, puis par le catalyseur ont conduit à deux courbes concordantes. (Essais 6 et 7).

Indène dans éthylbenzène. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 °/₀. T = 11°. Catalyseur : 1 g. de nickel							
Essais n° :	1	2	3	4	5	6	7
vitesse/min. cc. :	12	42	25	33	39	42	41

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 13.

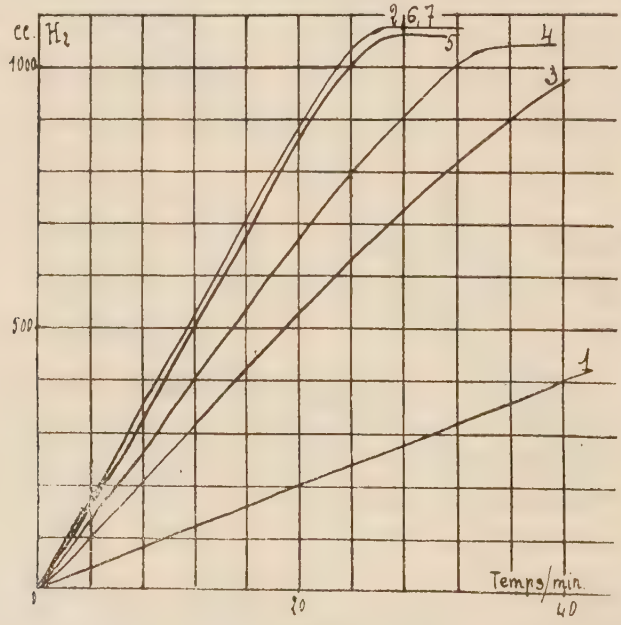


Fig. 13

On remarque que la purification est plus ou moins facile suivant les échantillons utilisés; en effet, l'éthylbenzène re-

distillé après l'essai 1 atteint de suite sa vitesse limite, tandis qu'il est nécessaire de le redistiller deux fois après l'essai 3 pour atteindre cette même vitesse.

c) *Di-alcoylbenzène.*

Xylènes. — Parmi les dérivés disubstitués du benzène, nous avons étudié les xylènes. Mais nous avons eu quelques difficultés avec le métaxylène qui est un corps extrêmement difficile à obtenir à l'état pur.

Nos premiers essais ont été faits avec des produits que nous avons rectifiés. Ils nous ont donné le classement suivant par vitesse décroissante d'hydrogénation : paraxylène, métaxylène, orthoxylène, les vitesses des ortho et métaxylènes étant presque égales. (Essai 1). Ces mêmes opérations, reproduites avec un métaxylène différent, nous ont conduits à un classement de vitesse décroissante : para, ortho, méta (essai 2).

Ces carbures ont ensuite été purifiés par contact avec le catalyseur et en les redistillant deux fois : (essais 3 et 4) : l'orthoxylène a donné deux courbes identiques, de même que le paraxylène. Pour le métaxylène, les difficultés de purification sont beaucoup plus grandes et nous ne sommes arrivés à des résultats constants qu'après avoir répété trois fois le traitement par le catalyseur.

Enfin, après de nombreux essais, des xylènes d'origine différente utilisés pour quatre hydrogénations successives, nous ont conduits encore au classement : para, ortho, méta. (Essais 5, 6, 7, 8).

Indène dans xylènes. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10%. T=10,5 . Catalyseur : 1 g. de nickel

Essais n°	1	2	3	4	5	6	7	8
ortho. vitesse/min.: cc.	10	10,7	35	37	35	35		
méta. vitesse/min.: cc.	11,4	7,1	44	28,5	17	27	29	28
para. vitesse/min.: cc.	18,4	22	42	40	39	38	39	40

L'ensemble des courbes a été représenté sur les figures 14 et 15. Sur la fig. 14, nous avons figuré les courbes corres-

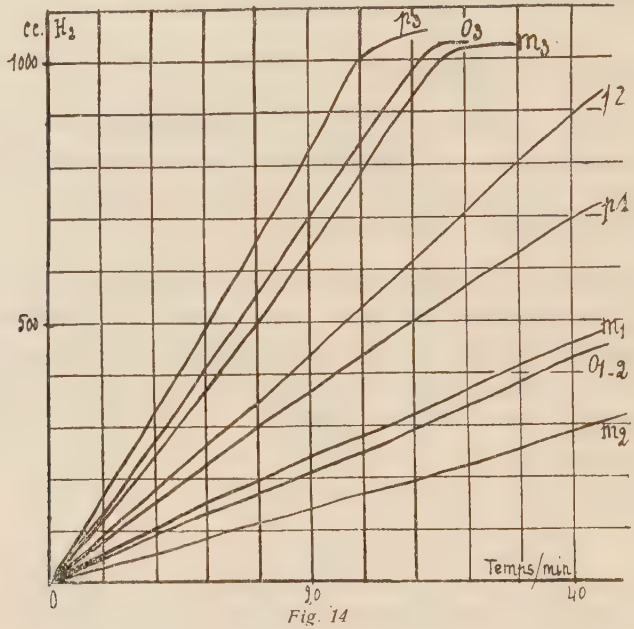
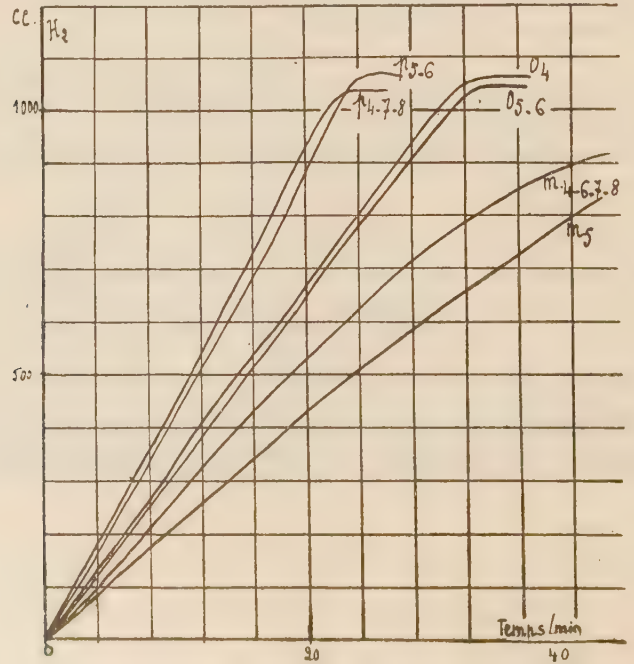


Fig. 14

pondantes à nos premières expériences : séries 1, 2, 3; elles sont moins concordantes que celles des séries 4, 5, 6, 7 et 8 pour lesquelles les produits étaient plus purs. (fig. 15).



d) *Tri-alcoylbenzène.*

Mésitylène. — Parmi les dérivés trisubstitués du benzène, nous n'avons étudié que le mésitylène. Ses substitutions en 1, 3, 5 lui donnent un caractère de grande symétrie qui doit le rapprocher du benzène, et c'est pourquoi il était particulièrement intéressant à examiner.

Au cours d'un premier essai (essai 1), nous n'avons observé qu'une très petite vitesse d'hydrogénation. En redistillant le mésitylène sur du cuivre, la vitesse a augmenté (essai 2), mais c'est seulement par purification sur le catalyseur que nous avons atteint la vitesse maximum ; celle-ci est légèrement supérieure à celle qui a été observée avec les solutions benzéniques. Cependant, vers la fin de l'hydrogénation, on observe une diminution progressive de la vitesse dans le cas du mésitylène, tandis que dans le cas du benzène, l'absorption d'hydrogène s'arrête brusquement.

Indène dans mésitylène. Vol. tol. : 50 cc. Conc. 10 °/₀. T = 10,5°. Catalyseur : 1 g. de Ni				
Essais n° :	1	2	3	4
Vitesse/min. cc. :	10	13	37 3	37,6

Voir les courbes correspondantes sur la fig. 16.

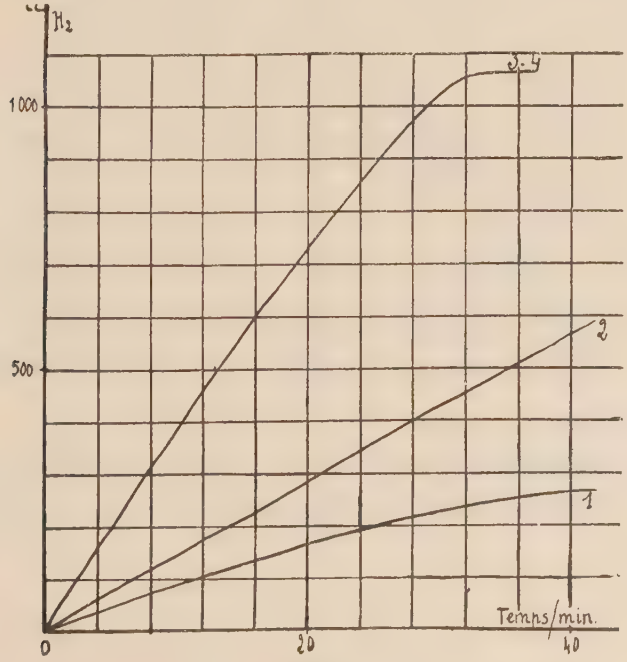


Fig. 16

Carbures cycliques en C_6

Cyclohexane. — Le cyclohexane a donné au premier essai (essai 1) une vitesse d'hydrogénation très petite, mais en utilisant la méthode de purification par catalyseur, cette vitesse a considérablement augmenté (essais 2, 3 et 4) et nous avons obtenu finalement une courbe qui se superposait presque à celle du benzène et du mésitylène.

Indène dans cyclohexane. Vol. tot.: 50 cc. Conc. 10%. T = 18°. Catalyseur : 1 g. de Ni.				
Essais n° :	1	2	3	4
Vitesse/min. cc. :	4	25	28	33

Les courbes ont été tracées sur la fig. 17.

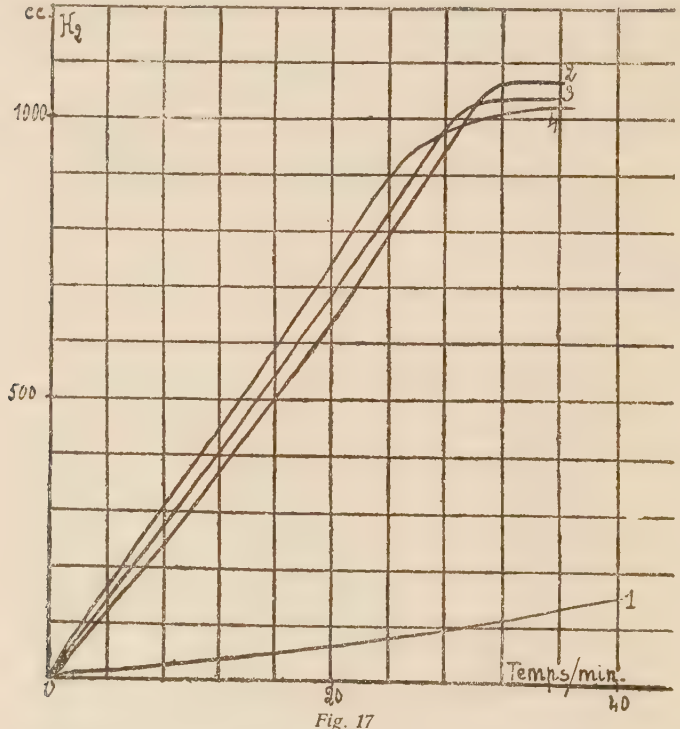


Fig. 17

Cyclohexène.

Avec le cyclohexène traité dans les mêmes conditions que le cyclohexane, nous avons observé, aux premières expé-

riences, que l'hydrogénation n'avait pas lieu. Après purification par le catalyseur, l'absorption d'hydrogène était devenue très rapide; nous avons constaté, en examinant le volume d'hydrogène absorbé, que l'on dépassait la quantité correspondant à l'indène : le cyclohexène s'hydrogène.

Cette hydrogénation se fait avec une très grande facilité et nous avons observé pour la première fois le fait curieux de la continuation de l'absorption après l'arrêt de la machine. Ceci nous a conduit à examiner l'hydrogénation du cyclohexène sans agitation.

Hydrogénation du cyclohexène sans agitation

50 cc. de cyclohexène, purifié par agitation avec le catalyseur, sont hydrogénés seuls. Nous avons arrêté l'agitation après 25 min. et nous avons continué à faire des mesures pendant 7 heures. (Courbe fig. 18). Il est probable que la

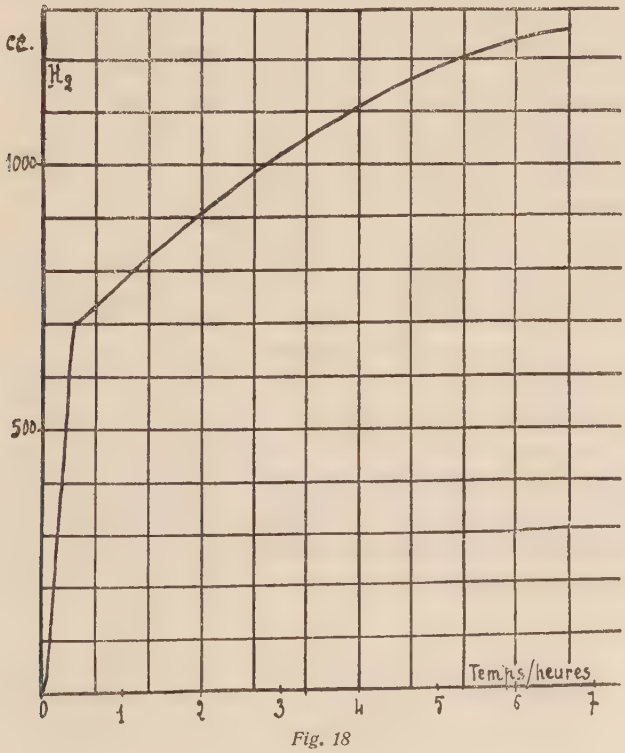


Fig. 18

fixation d'hydrogène aurait continué encore quelques temps. Pour nous en assurer, nous avons fait une nouvelle expérience en reprenant 50 cc. de cyclohexène purifié : nous avons agité pendant 13 min. puis nous avons noté l'absorption pendant 180 heures : elle décroît régulièrement jusqu'à devenir presque nulle vers la 160e heure et cependant il reste encore du cyclohexène dans la solution. En effet, nous avons

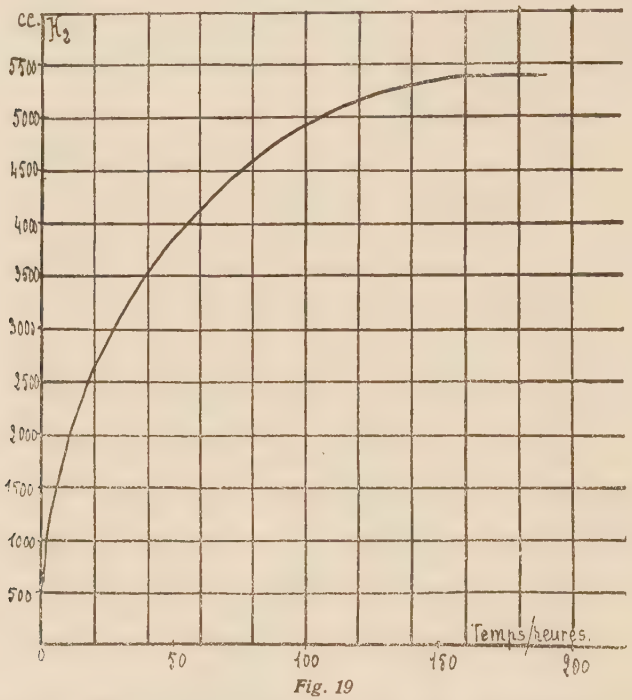


Fig. 19

fixé environ 6300 cc. d'hydrogène, ce qui correspond à 23 gr, de cyclohexène transformé, soit 29 cc. La courbe fig. 19 que nous avons ainsi obtenue représente la fatigue du catalyseur puisque l'hydrogénation cesse alors qu'il y a encore du produit non saturé dans la solution. On voit que cette fatigue apparaît plus vite que si le catalyseur était saturé d'hydrogène, puisqu'il pourrait alors transformer la totalité de la solution.

Le cyclohexène fixe l'hydrogène avec une très grande facilité mais le catalyseur est nécessaire : en l'absence de celui-ci, nous n'avons constaté aucune hydrogénation.

Nous avons cru tout d'abord que l'hydrogénation sans agitation avait lieu en phase gazeuse. En effet, à l'intérieur de chaque fiole se trouve un petit réfrigérant sur lequel viennent se condenser constamment les vapeurs de cyclohexène, celui-ci étant très volatil et la température de la solution étant plus élevée que celle du réfrigérant. D'autre part, par suite de l'agitation du début, il y a de nombreuses parcelles de catalyseur collées sur le réfrigérant et même sur les parois. Il nous a paru possible que les vapeurs de cyclohexène, en arrivant au contact du catalyseur, fixent l'hydrogène et se condensent alors sous forme de cyclohexane dans la solution. Nous avons fait un nouvel essai en supprimant le réfrigérant intérieur : tout l'appareil se trouvant à la même température, il n'y a ni évaporation ni condensation de cyclohexène. De plus, nous avons agité au début et entraîné complètement le catalyseur au fond du liquide. Nous avons encore constaté une absorption d'hydrogène après avoir cessé l'agitation; il faut en déduire que l'hydrogénation a lieu par dissolution de l'hydrogène dans le cyclohexène.

La vitesse d'absorption est fonction de l'agitation préalable; en effet, nous avons remarqué qu'après une agitation à la main, de 10 minutes environ, l'absorption continue beaucoup plus lentement qu'après l'agitation à la machine.

Nous avons vérifié, dans la suite, que cette absorption sans agitation se produit avec presque tous les corps; mais nous n'avions pu l'observer, car la vitesse est en général très petite et de plus nous n'arrêtions l'hydrogénation qu'après saturation complète.

Classement général

En résumé, si nous réunissons sur une même figure (fig. 20) les courbes précédentes, nous pouvons classer les solvants, par vitesse décroissante d'hydrogénation, dans l'ordre suivant:

1) Hexane,
2) Paraxylène,
3) Toluène,
4) Ethylbenzène,

5) Mésitylène,
6) Benzène,
7) Orthoxylène,
8) Métaxylène.

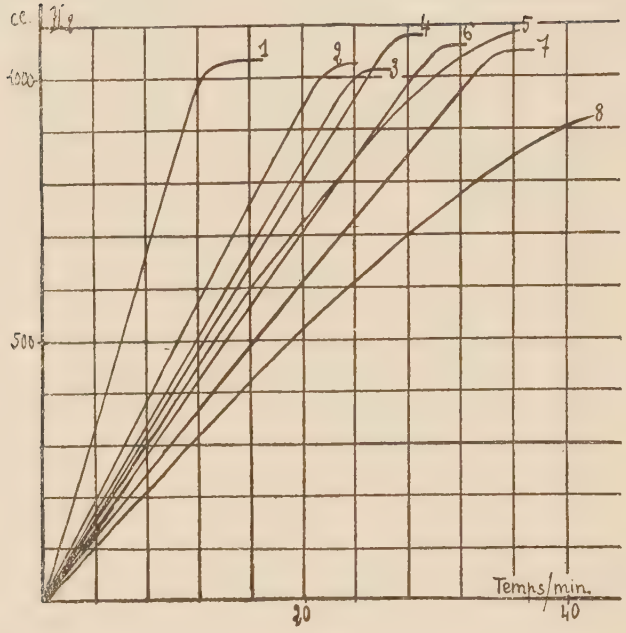


Fig. 20

II. — Alcools

Nous avons étudié des alcools aliphatiques saturés C(n) H (2n+I) OH, en prenant comme premier terme, l'alcool méthylique.

Purification. — Chaque alcool avant d'être utilisé est distillé sur la potasse afin d'éliminer l'eau et les impuretés. Nous avons tout d'abord distillé l'alcool sur de la poudre de cuivre, mais généralement ce mode de purification ne suffit pas : si la vitesse est un peu plus grande que celle obtenue dans le cas d'un alcool distillé simplement sur la potasse, elle est notablement inférieure à celle à laquelle conduit ce même alcool, après purification par le catalyseur pendant une

hydrogénation; nous avons appliqué aux alcools ce procédé qui nous avait déjà donné des résultats intéressants dans le cas des carbures.

Pour nos déterminations, nous avons fait plusieurs hydrogénations successives avec le même solvant, en distillant après chaque opération et en remettant une nouvelle quantité d'indène et un nouveau catalyseur, et ainsi jusqu'à l'obtention de courbes de vitesse constantes.

Nous avons étudié la série des alcools suivants : alcools: méthylique, éthylique, propylique normal, isopropylique, butylique normal, butylique secondaire et butylique tertiaire.

Alcool méthylique. — L'alcool méthylique utilisé est suffisamment pur : une simple rectification permet d'atteindre la vitesse maximum (essai 1), et le traitement par catalyseur n'apporte plus de modifications (essais 2, 3 et 4).

Indène dans alc. méthylique. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11,5°. Catalyseur : 1 g de Ni.				
Essais n° :	1	2	3	4
Vitesse/min. cc. :	50	50,5	50,6	49

Alcool éthylique. — L'alcool qui a servi pour ces mesures est obtenu en redistillant sur la potasse l'alcool pur à 96 %. (Essai 1). La vitesse ne varie pas beaucoup et les différents essais ont conduit à un faisceau de courbes très rapprochées. (Essais 2 et 3, après purification par catalyseur).

Indène dans alc. éthylique. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11°. Catalyseur : 1 g. de Ni.			
Essais n°	1	2	3
Vitesse/min. cc.	37	38	37

Alcools propyliques. — Pour les deux alcools propyliques étudiés : propylique normal et isopropylique, nous avons trouvé des différences de vitesse assez sensibles.

Alcools distillés sur KOH : essai 1.

Alcools provenant de l'hydrogénation antérieure et redistillés : essais 2, 3, 4.

Indène dans alc. propyliques. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 % T = 11,5°, Catalyseur : 1 g de Ni.				
Essais n	1	2	3	4
Prop. norm. Vitesse/min. cc.	14	25	25	25
Isopropyl. Vitesse/min. cc.	14,6	27	20	19

On observe pour l'alcool isopropylique une diminution de la vitesse après la deuxième hydrogénation. Cette anomalie peut être due à l'existence d'une petite quantité d'acétone dans l'alcool traité, dont la vitesse d'hydrogénation s'additionne à la vitesse normale.

Alcools butyliques. — Pour trois des alcools butyliques, nous avons atteint facilement la vitesse limite ; seul l'alcool isobutylique a nécessité des purifications répétées.

Essai 1 : alcools distillés sur la potasse.

Essais 2, 3, 4 : alcools purifiés par catalyseur et redistillés entre chaque opération.

Indène dans alc. butyliques. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11,5°. Catalyseur : 1 g. de nickel					
Essais n°	1	2	3	4	
Butyl. normal vitesse/min. cc.	8	25	24	26	
Isobutyl. vitesse/min. cc.	8	22	28	27	
Butyl. second. vitesse/min. cc.	12	32	31		
Butyl. tert vitesse/min cc.	21	36	37,5	37 (19°)	38 (19°)

Les deux dernières opérations se rapportant à l'alcool butylique tertiaire ont été effectuées à une température un peu plus élevée pour éviter la cristallisation de l'alcool sur le réfrigérant.

Classement. — Nous avons pu effectuer un classement par vitesse décroissante, en traçant sur une même figure

toutes les courbes correspondant respectivement à chacun des alcools. Ce classement est le suivant :

1) alcool méthylique,
2-3) alcool éthylique et butylique tertiaire,
4) alcool butylique secondaire,
5) alcool propylique normal,
6-7) alcool butylique normal et isobutylique,
8) alcool isopropylique.

Les numéros de ce tableau correspondent aux numéros des courbes de la figure 21. Les courbes des alcools butylique tertiaire et éthylique sont presque superposées, de même celles des alcools butylique normal et isobutylique.

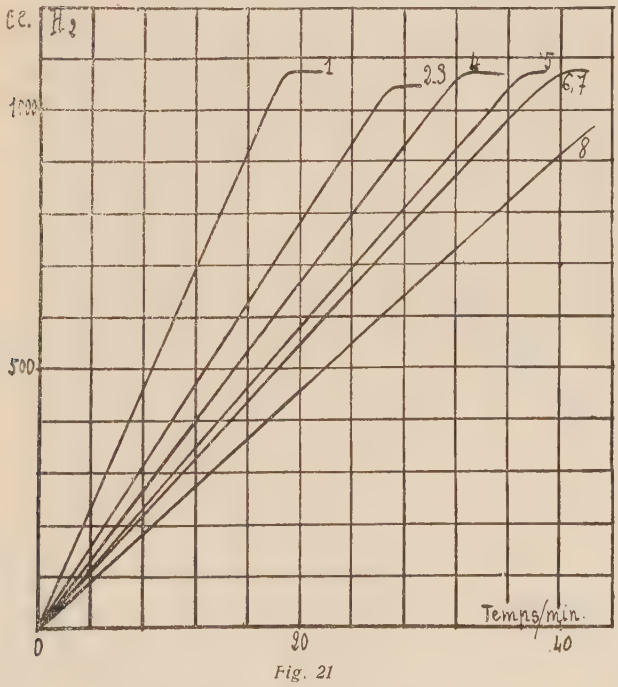


Fig. 21

Hydrogénations avec le benzonitrile

Nous avons effectué une série d'essais analogues aux précédents en hydrogénant du benzonitrile en solution alcooli-

que. Nous avons utilisé les alcools méthylique, éthylique et propylique normal et nous avons retrouvé le même classement. (fig. 22).

Benzonitrile dans alcools. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10%. T=11°. Catatyseur: 1 g. de nickel			
Essais dans alcools:	méthylique (1)	éthylique (2)	propylique norm.(3)
vitesse/min. cc.	6,25	6	5

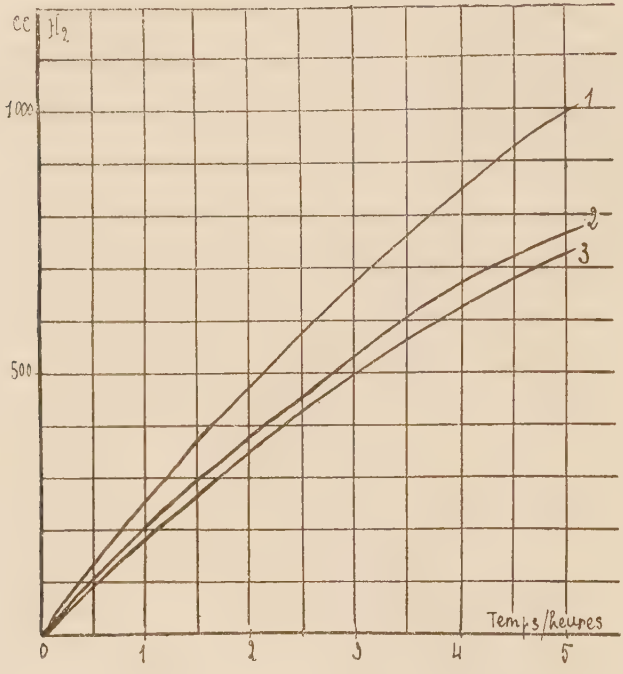


Fig. 22

III. — Ethers

Ether ordinaire. — Nous avons employé l'éther anhydre soigneusement lavé à l'acide sulfurique et à la soude concentrée et séché sur du sodium. Dans ce solvant, la vitesse est très grande et comparable à celle de l'hydrogénation dans l'hexane (essai 1). Mais si nous redistillons l'éther et que nous l'utilisons pour une nouvelle hydrogénation, la vitesse diminue légèrement par suite de la disparition de dérivés non saturés. (Essai 2).

Indène dans l'éther. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11,2°. Catalyseur : 1 g de Ni.			
Essais n°	1	2	3
Vitesse/min. cc.	64	58	59

Anisol. — Pour l'anisol, la purification sur le catalyseur est efficace (essais 2 et 3), mais l'hydrogénation reste beaucoup plus lente que dans l'éther.

Indène dans anisol. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11,2°. Catalyseur : 1 g. de Ni.			
Essais n°	1	2	3
Vitesse/min. cc.	16	27	28

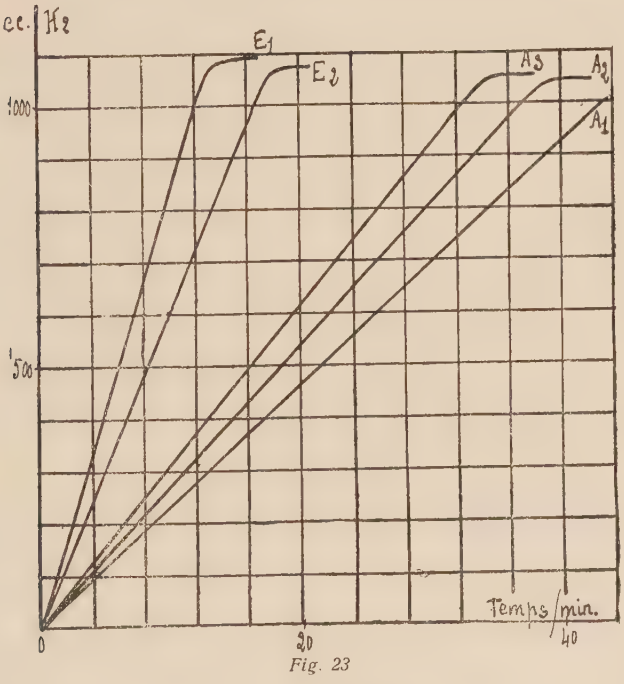


Fig. 23

IV. — Cétones.

L'indène fixant très facilement l'hydrogène, nous avions pensé que, en solution dans différentes cétones, seule l'hydrogénation du carbure aurait lieu: il n'en est pas ainsi; nous

avons pu constater que les cétones sont hydrogénées en même temps que l'indène, d'autant plus facilement qu'elles sont plus pures.

Hydrogénation des cétones

Si nous n'avons pu atteindre le but que nous nous étions tout d'abord proposés, c'est-à-dire utiliser les cétones ocmme solvants, les expériences que nous avons faites nous ont permis de remarquer que les méthodes de purification que nous avions appliquées aux solvants peuvent être appliquées aux cétones en vue de leur hydrogénation ultérieure. Prenons par exemple l'acétophénone qui, en milieu liquide, ne s'hydrogène pas : lorsqu'elle est purifiée, elle se transforme rapidement, à la température de 11°, en alcool secondaire : méthylphénylcarbinol.

Cet alcool avait déjà été obtenu par hydrogénation de l'acétophénone, mais pas dans les mêmes conditions. En effet, la I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. (1) obtient le méthylphénylcarbinol en opérant sous pression et à une température de 70-100°, avec un catalyseur au nickel. De même Kubota et Hayashi (2) l'obtiennent à 140° sous 66-86 atm. D'autre part, Sabatier indique que l'hydrogénation en système gazeux des cétones aromatiques conduit directement au carbure. Nous avons pu réaliser la transformation totale de la cétone en alcool, en opérant à 11° et à la pression atmosphérique.

Nous reviendrons sur l'hydrogénation des cétones à propos de l'étude des fonctions.

(1) I. G. Farbenindustrie, Akt. Ges. C. 1927, t. II, p. 973.
(2) Kubota et Hayashi C. 1926, t. I, p. 2911.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS DE L'ETUDE DES SOLVANTS

Si l'on considère les séries de courbes obtenues dans les différents groupes de corps étudiés, on remarque que le classement par vitesse décroissante d'hydrogénation est le suivant :

Alcools :

Alcool méthylique,
Alcool butylique tertiaire et éthylique,
Alcool butylique secondaire,
Alcool propylique normal,
Alcool butylique normal et isobutylique,
Alcool isopropylique.

Carbures :

Hexane,
Toluène,
Ethylbenzène,
Paraxylène,
Mésitylène,
Benzène,
Cyclohexane,
Orthoxylène,
Métaxylène.

ETUDE DES ALCOOLS

On aurait pu supposer que tous ces corps se classeraient du plus simple au plus compliqué, par exemple que la vitesse diminuerait en passant d'un alcool à son homologue supérieur; ce n'est pas le cas, puisque nous voyons l'alcool butylique tertiaire se classer immédiatement après l'alcool méthylique et avant les alcools propyliques. Il s'agit par conséquent d'une action ne dépendant pas de la masse moléculaire du solvant. Nous avons pensé que cette action était peut-être en rapport avec le caractère électrique des corps. En effet, nous avons trouvé un classement identique pour les moments électriques des molécules de ces mêmes alcools.

Alcools	Moments électriques	Vitesse
méthylique	$1{,}78 \times 10^{-18}$	50 cc. par min.
butylique tertiaire	1,84 —	45 cc. par min.
éthylique	1,85 —	43 cc. par min.
butylique secondaire	1,95 —	32 cc. par min.
propylique normal	1,98 —	30 cc. par min.
butylique normal	2,06 —	25 cc. par min.
isobutylique	2,07 —	25 cc. par min.
isopropylique		18 cc. par min.

Les vitesses ont été déduites des courbes.

Les moments électriques de ces molécules ont été calculés par Smyth (1). Pour ce calcul, il admet que dans chaque molécule, il y a un centre de gravité des charges électriques positives et des charges négatives. Si ces deux centres de gravité ne coïncident pas, la molécule contient un doublet électrique dont le moment est égal au produit de la distance entre les deux centres et de la charge électrique totale de chaque signe dans la molécule : $\mu = le$. C'est la théorie de Debye (2) qui date de 1912. En se basant sur cette théorie, Smyth a calculé les moments électriques des molécules et nous avons retrouvé ces mêmes valeurs pour les moments électriques des alcools, calculés par d'autres auteurs : Williams et Krchma, Estermann et V. Henri lui-même.

Un même rapport entre les vitesses de réaction et les constantes électriques avait déjà été remarqué par Menschutkin (3). Il s'agit de l'action des solvants sur la vitesse d'une réaction chimique.

« La série des constantes de vitesse suit approximativement la série des constantes diélectriques. » Il en déduit que les effets électriques sont à la base des réactions.

Il en est de même dans les faits que nous avons observés. Mais de quelle façon le caractère électrique peut-il entrer en jeu dans cette action des solvants?

Lorsqu'on met un corps en solution dans un solvant quelconque, il y a réaction entre le corps dissous et le solvant.

(1) Charles P. Smyth. Am. Chem. Soc. 1924, t. 46. II. p. 2151.
(2) Debye. Structure des molécules, V. Henri, p. 16.
(3) Menschutkin. Zeit. phys. chem. t. 6, 1890, p. 41.

Ceci a été remarqué très fréquemment; notamment Hantzsch (1) a fait une étude sur l'action du solvant sur l'absorption de la lumière par les substances dissoutes : il a constaté qu'il y avait formation de composés d'addition avec les solvants et que ces composés amenaient des changements dans les courbes d'absorption du soluté. Pour des changements légers, il y a association hétérogène entre le solvant et le soluté. Dans d'autres cas, on constate des absorptions très différentes qui peuvent être dues à des transformations dans la constitution chimique. Enfin, il peut y avoir nettement réaction chimique entre le solvant et le soluté et formation de nouveaux produits qui ont des propriétés optiques différentes. Stobbe (2) a fait des constatations analogues. De toutes façons, le solvant donne avec les corps dissous des produits non isolables et de stabilité très différentes : produits d'addition ou associations hétérogènes.

D'autre part, V. Henri (3) rapporte des expériences faites sur l'influence de la nature du solvant. Cette étude est faite au moyen des spectres d'absorption. En comparant les spectres d'un même corps dans différents solvants, il constate qu'on se rapproche le plus du spectre de la vapeur d'un corps pur, si l'on utilise des solvants dont les molécules ne sont pas polarisées, par exemple, l'hexane. On peut en déduire que des solvants tels que l'hexane, c'est-à-dire non polaires, réagiront moins fortement sur le soluté. C'est un fait qui a été également démontré par Kristian Hojendahl (4) qui fait remarquer que, pour des solutions dans des solvants non polaires, il y a peu d'association avec les molécules du corps dissous. Il considère le moment électrique comme une propriété du groupe polaire et les solvants non polaires ont un moment électrique nul. C'est le cas des molécules possédant un centre de symétrie comme le benzène qui n'a pas de moment électrique, ou très petit et par conséquent doit très peu réagir sur le corps dissous. Il en est de même pour l'hexane, qui est une molécule symétrique et a un moment électrique nul. Il ne doit pas former d'association avec le corps dissous. C'est ce

(1) Hantzsch. Ber. 50. II. p. 1413.
(2) Stobbe: Lieb. A. 326, p. 359 (1903).
(3) V. Henri: Structure des molécules, p. 107.
(4) Kristian Hojendahl. Chem. Abst. 1929, p. 2333.

qui explique la très grande vitesse d'hydrogénation de l'indène en solution dans l'hexane, vitesse qui n'a été dépassée avec aucun autre solvant.

Ces différentes théories nous permettent d'expliquer le rapport qui existe entre la vitesse d'hydrogénation et le moment électrique ainsi que nous l'avons observé pour les alcools. Ces alcools se sont classés par vitesse décroissante d'hydrogénation à laquelle correspond au contraire une augmentation du moment. Il est probable qu'ils forment avec l'indène en solution, des produits d'addition ou d'association dont la stabilité est en rapport avec la mesure du moment électrique. Ces produits intermédiaires pourront retarder la fixation d'hydrogène et la retarder plus ou moins suivant leur stabilité.

Cependant, certaines de nos expériences nous porteraient à croire que le solvant agit sur le catalyseur. En effet, nous avons constaté en solution dans l'hexane, que pour toutes les concentrations inférieures à 10 %, la vitesse n'est plus fonction de la quantité de corps dissous; il ne reste que deux facteurs : le solvant et le catalyseur : ce sont les hydrures de nickel qui subissent l'action du solvant.

Ceci est en quelque sorte vérifié par le fait que, si nous augmentons la quantité d'indène au delà de 10 %, la vitesse diminue progressivement jusqu'à devenir très petite quand l'indène est pur. Dès que celui-ci se trouve en quantité suffisante dans la solution, ayant un moment électrique bien plus grand que celui de l'hexane, il agit sur le catalyseur et le paralyse.

On pourrait également envisager la formation de produits d'association de l'indène, pour des concentrations supérieures à 10 %, ces produits d'association étant moins facilement hydrogénables que l'indène. (1).

De toutes façons, il est très difficile de délimiter si le solvant agit sur le catalyseur ou sur l'indène. Nous pensons qu'un solvant non polaire agit faiblement sur les systèmes

(1) Nous nous sommes proposés de vérifier cette théorie par une étude spectographique des solutions d'indène. Les résultats de ces recherches seront indiqués ultérieurement.

labiles intermédiaires de la catalyse, tandis qu'un solvant de moment électrique plus élevé aura une action retardatrice plus importante.

Etudes des carbures

Nous avons comparé les moments électriques des molécules des carbures avec les vitesses d'hydrogénation que nous avons observées. Mais dans ce cas, les moments ne suivent pas exactement l'ordre des vitesses.

Ordre des vitesses	Moments électriques					
	Smyth [1]	Williams [2]				Eucken, Meyer [3]
Hexane . .	0,00	0,05		0,08		
Paraxylène .	0,23	0,06				0,06—0,2
Toluène . .	0,40	0,52	0,40			
Ethylbenzène	0,46					
Benzène . .	0,20		0,06	0 1	0,08	
Orthoxylène .	0,58	0,52				0,60
Métaxylène .	0,46					0,46
En solution dans . . .		C_6H_6	CCl_4	CS_2	Hexane	

On voit d'après ce tableau qu'il n'y a pas, toujours concordance des nombres trouvés par les différents auteurs pour les moments électriques.

Il est possible que les valeurs indiquées ne soient pas définitives. On remarque que certaines d'entre elles, dont le calcul a été refait récemment, sont plus faibles qu'à l'origine (benzène : 0,06 (1929), 0,2 (1925)). On peut se demander si les moments indiqués ne sont pas encore un peu trop forts.

D'ailleurs certains carbures sont extrêmement difficiles à obtenir purs. Nous avons éprouvé cette difficulté avec les xylènes. Lors de nos premières expériences, la vitesse diminuait du paraxylène au métaxylène et à l'orthoxylène. Après des purifications répétées, nous sommes arrivés à un classement tout différent : para, ortho, méta, dans lequel la vitesse

(1) Smyth: loc. cit.
(2) Williams: Phys. Z. 29 (1928), p. 180.
(3) Eucken et Meyer: Phys. Z. 30 (1929), p. 401.

du métaxylène est probable mais ne peut encore être donnée avec certitude. Aussi nous nous demandons si les mesures électriques effectuées sur ces carbures n'ont pas été faites avec des produits n'ayant pas atteint un maximum de pureté.

Malgré tout le classement, reste à peu près le même et il en ressort, ainsi, que nous l'avons déjà fait remarquer pour les alcools, que les corps de faible moment électrique sont d'excellents solvants pour l'hydrogénation.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES FONCTIONS

Dans la première partie de cette étude, il a été montré que la rapidité de fixation de l'hydrogène sur une liaison éthylénique comme celle de l'indène, est fortement influencée par le milieu dans lequel l'on opère. Les changements de vitesse ne sont pas forcément dûs à une diminution de l'affinité des carbones éthyléniques pour l'hydrogène, par suite d'associations entre le solvant et le soluté, mais peuvent résulter de l'action du solvant ou du soluté, sur le catalyseur. Ceci nous a amenés à comparer les vitesses d'hydrogénation de plusieurs types de composés organiques et à rechercher si les différences de vitesse observées étaient en relation avec l'affinité du composé à hydrogéner, ou si elles étaient dûes à une action s'exerçant sur le catalyseur.

HISTORIQUE

Au cours de nombreuses études faites sur l'affinité des corps, on a remarqué que l'amoncellement autour d'une fonction de radicaux de plus en plus lourds, diminuait la réactivité de cette fonction. C'est ce qu'on a appelé « l'empêchement stérique », que Vavon définit de la façon suivante (1) :

«Quand au voisinage immédiat d'une fonction se trouvent des radicaux, ces radicaux, par suite de l'espace qu'ils occupent, rendent plus difficile l'accès à la fonction pour les molécules succeptibles de réagir et diminuent par suite la vitesse des réactions de cette fonction. »

Cependant à la suite de recherches expérimentales, il conclut que l'introduction d'un radical n'apporte pas seule-

(1) Vavon: Revue gén. des Sciences. 1924. p. 505.

ment un encombrement dans l'espace, mais influe par ses propriétés chimiques sur la fonction: « Il y a superposition des deux effets. »

Dans sa conférence sur « Les relations interatomiques médiates dans les composés organiques », Swarts (1) rappelle la règle de Vorländer à propos des substitutions dans un noyau benzénique monosubstitué. Si le premier substituant est positif, il oriente en méta, s'il est négatif, il oriente en ortho et para : un radical peut modifier des caractéristiques chimiques par son caractère électrique propre.

Quelques auteurs ont fait des études expérimentales pour rechercher l'importance de cet effet stérique. En 1925, Lebedev, Kobliansky, et Yakubchik (2) donnent les résultats d'une première partie de recherches, sur les composés éthyléniques. Ces auteurs ont tout d'abord affirmé que l'hydrogénation résulte de la formation d'un produit intermédiaire instable entre le catalyseur et la molécule non saturée et que seules les molécules adsorbées par le catalyseur, s'hydrogènent. Quant aux vitesses d'hydrogénation, ils constatent qu'elles vont en diminuant des composés éthyléniques monosubstitués aux tétrasubstitués: l'introduction d'un nouveau radical diminue chaque fois la vitesse d'absorption de l'hydrogène. Ils ont ensuite continué leurs recherches en étudiant des systèmes conjugués.

Plus tard, en 1927, Vavon (3) étudie la relation entre la structure des corps et leur facilité d'hydrogénation. Ceux de la série aromatique se saturent moins facilement que ceux des séries aliphatique ou cyclique. D'une façon générale, il constate que « l'hydrogénation est sensible à l'empêchement stérique. » Comme application, il étudie les actions des radicaux propyl et isopropyl: ce dernier plus ramifié gêne plus l'hydrogénation.

(1) Swarts: Structure et activité chimique 1926: Les relations interatomiques médiales, p. 209.

(2) Lebedev, Kobliansky, Yakubchik: Chem. Soc. t. 127, 1925, p. 417.

(3) Vavon: Bull. Soc. Chim. t. 41, 1927. p. 1253.

(4) Vavon et Couderc: Bull. Soc. Chim. t. 42. 1927. p. 1620.

L'année suivante en 1928, Vavon et Couderc (1) font une étude de quelques cétones cycliques : ils en déduisent que : « La comparaison des cyclohexanones met très nettement en relief l'influence de l'empêchement stérique. »

Au cours des recherches que nous avons faites, nous avons étudié des cétones, des corps à liaison éthylénique et acétylénique et des phénols.

(1) Vavon et Couderc. Bull. Soc. Chim. t. 42. 1927. p. 1620.

CHAPITRE II

Technique

Les expériences devant être reproduites dans des conditions identiques permettant des mesures comparables, nous avons appliqué la même technique que précédemment.

En général, des essais ont été faits à la concentration de 10 %. Le solvant employé a été principalement l'hexane, nous avons vu qu'il était le meilleur. Quelques hydrogénations ont été effectuées dans l'alcool éthylique, mais les résultats étaient moins bons, la vitesse d'absorption étant trop faible.

Purification des produits

Nous avons remarqué, au cours de l'étude des solvants, que certains corps, tels que le cyclohexène, l'acétophénone, retardaient l'hydrogénation ou l'arrêtaient complètement lors du premier essai; au contraire, après la purification par le catalyseur, l'absorption était beaucoup plus rapide et le solvant s'hydrogénait lui-même. Ceci montre le grand rôle joué par les impuretés, si minimes soient-elles, et l'importance qu'il y a à pouvoir les éliminer complètement.

Une simple rectification effectuée sur les produits les plus purs que l'on puisse trouver dans le commerce, est loin d'être suffisante.

Pour trouver une méthode de purification, quelques essais préalables ont été faits avec deux cétones : l'acétone et le méthyléthylcétone, en solution dans l'hexane.

Acétone. — Nous avons utilisé de l'acétone ayant servi préalablement comme solvant et redistillé (essai 1); d'autre part, nous avons distillé des échantillons sur du permanganate (essai 2), sur du cuivre (essai 3) et enfin sur du nickel fraîchement réduit (essai 4). Nous avons ainsi obtenu quatre courbes qui différaient assez peu les unes des autres.

Indène dans acétone. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10%. T=11°. Catalyseur 1 g. de nickel				
Essais n°	1	2	3	4
vitesse/min cc.	45	46	48	47

On voit sur la fig. 24 que les courbes sont presque confondues :

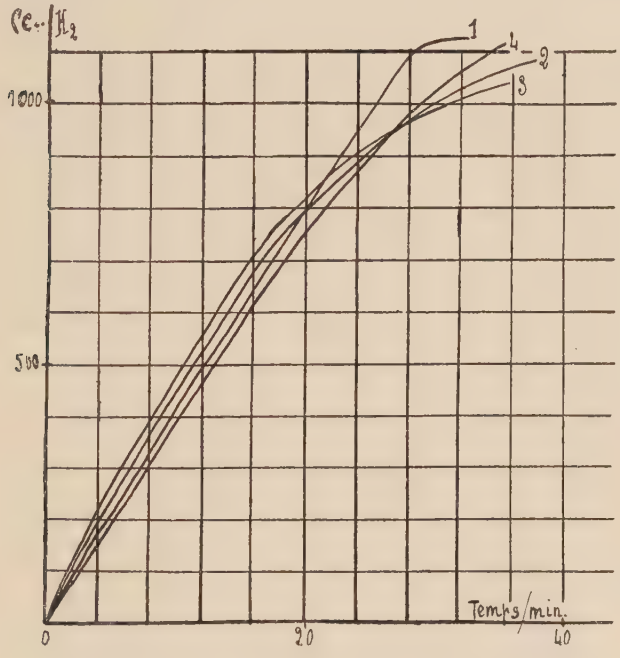


Fig. 24

L'acétone est un corps très facile à purifier et l'un quelconque des procédés convient.

Méthyléthylcétone. — La purification de la méthyléthylcétone est moins aisée. L'hydrogénation en solution dans l'hexane s'effectue avec des vitesses très différentes suivant le mode de purification mis en oeuvre : distillation sur du cuivre (essai 1), sur du nickel réduit (essai 2) et purification par catalyseur (essai 3).

Indène dans méthyléthylcétone. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10 %. T=11°. Catalyseur 1 g de nickel			
Essais n°	1	2	3
vitesse/min. cc.	30	38	17

Les courbes (fig. 25) nous indiquent très nettement que le traitement par le nickel réduit conduit au meilleur résultat: c'est celui que nous avons adopté dans la suite de notre étude.

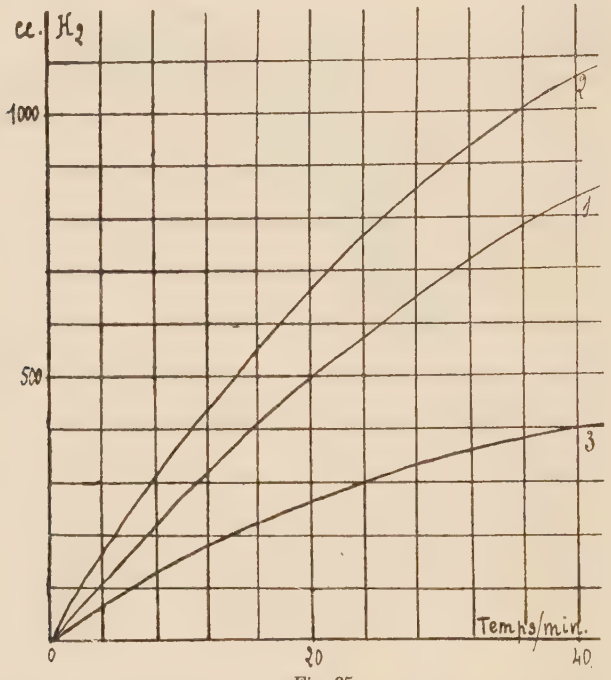


Fig. 25

Nous avons examiné des séries de corps à fonctions différentes : 1) des cétones; 2) des aldéhydes; 3) des dérivés éthyléniques et acétyléniques; 4) des phénols et leurs dérivés.

1) Etude des cétones

Nous avons hydrogéné des cétones que nous avons choisies dans les séries aliphatique et aromatique.

A. — Cétones aliphatiques

1) *Acétone.* (Essai 1). — Nous avons vu que les différents procédés de purification de l'acétone conduisaient au même produit. Les vitesses initiales diffèrent assez peu.

2) *Méthyléthylcétone.* (Essai 2). — La purification sur le nickel réduit conduit à une vitesse constante. (Essai 2, tableau ci-dessus).

3, 4) *Méthylpropylcétone et méthylisopropylcétone.* — Ces deux cétones ont été beaucoup plus difficiles à purifier. Après une première distillation sur du nickel, on ne constate pas d'absorption d'hydrogène. La purification sur du cuivre conduit à une hydrogénation faible. Nous avons fait la combinaison bisulfitique et nous en avons régénéré les cétones; celles-ci distillées sur du nickel fraîchement réduit paraissent subir l'hydrogénation normale : en effet, la vitesse reste constante. On constate alors que la méthylpropylcétone (essai 3) s'hydrogène assez rapidement tandis que la métylisopropylcétone s'hydrogène beaucoup plus lentement (essai 4). On voit que le radical isopropyl retarde considérablement l'hydrogénation.

5) *Méthylhexylcétone.* (Essai 5). — La vitesse observée est beaucoup plus petite que pour les produits précédents.

6) *Méthylnonylcétone.* (Essai 6). — La méthylnonylcétone s'hydrogène encore plus lentement que la méthylhexylcétone.

7) *Propione.* (Essai 7). — La propione distillée sur du nickel fraîchement réduit s'hydrogène assez rapidement. Sa vitesse est beaucoup plus grande que celle des dernières cétones étudiées, elle se rapproche de celle de l'acétone.

Cétones dans l'hexane. Conc. 10 %. Vol. tot. 50 cc. T = 11°. Catalyseur : 1 g. de Ni.							
Essais n°	1	2	3	4	5	6	7
Vitesse/min. cc.	47	38	36	7	4	2,6	30

L'ensemble des courbes d'hydrogénation des cétones aliphatiques a été représenté sur la fig. 26. On voit qu'elles se classent assez régulièrement par vitesse décroissante de la plus simple : l'acétone, à la plus compliquée : la méthylnonylcétone.

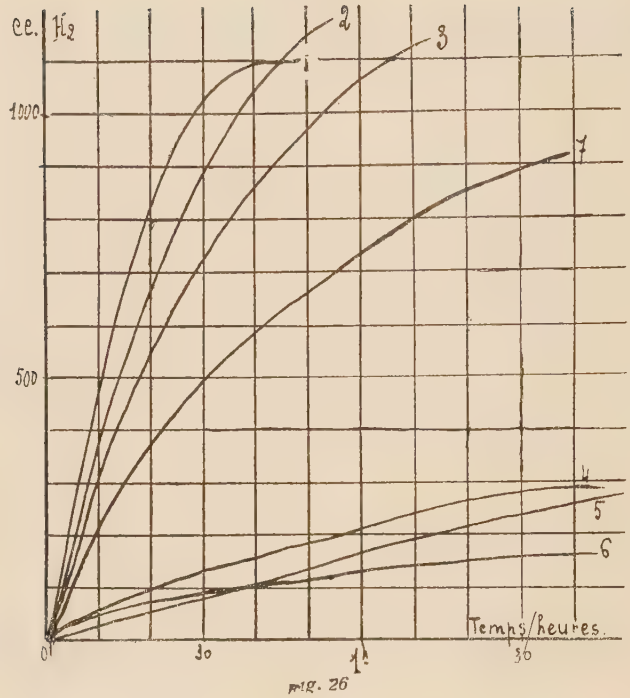


Fig. 26

B. — Cétones aromatiques

Les déterminations ont porté sur des cétones mixtes : arylalkylcétones, et des cétones à chaînes symétriques : diarylcétones. Elles ont toutes été purifiées par ébullition puis distillation sur du nickel fraîchement réduit, et elles ont été hydrogénées en solution dans l'hexane, toutes les conditions étant exactement les mêmes que celles des hydrogénations précédentes.

1) *Acétophénone.* (Essai 1). — L'acétophénone purifiée par des distillations répétées sur du nickel réduit, conduit à deux courbes confondues.

2) *Méthylacétophénone.* (Essai 2). — Ainsi que nous pouvions nous y attendre, la paraméthylacétophénone s'hydrogène plus lentement que l'acétophénone.

3) *Propiophénone.* (Essai 3). — Après une purification très soigneuse et une ébullition prolongée sur du nickel réduit, la propiophénone s'hydrogène assez lentement.

4) *Benzylacétone.* (Essai 4). — Purifiée par contact à froid avec le catalyseur, la benzylacétone s'hydrogène lentement; après ébullition sur du nickel réduit, la vitesse est beaucoup plus grande et constante.

5) *Benzophénone.* (Essai 5). — Bien que cristallisée elle a été purifiée comme les autres cétones, par contact, à l'état liquide, avec du nickel réduit puis distillation. Sa vitesse d'hydrogénation est beaucoup plus faible que celle des cétones précédentes.

6) *Dibenzylcétone.* (Essai 6). — Une autre cétone symétrique étudiée est la dibenzylcétone, purifiée également à l'état fondu. Elle s'hydrogène encore plus lentement que la benzophénone.

Cétones dans l'hexane. Conc. 10 % . Vol. tol. 50 cc. T = 11,5° Catalyseur : 1 g. de Ni.						
Essais n°	1	2	3	4	5	6
Vitesse/min. cc.	14	9,3	8.6	27	5	2,7

L'ensemble des courbes a été représenté sur la fig. 27. On peut remarquer que la vitesse d'hydrogénation diminue plus rapidement au cours de l'hydrogénation des cétones aromatiques: le catalyseur se fatigue plus vite.

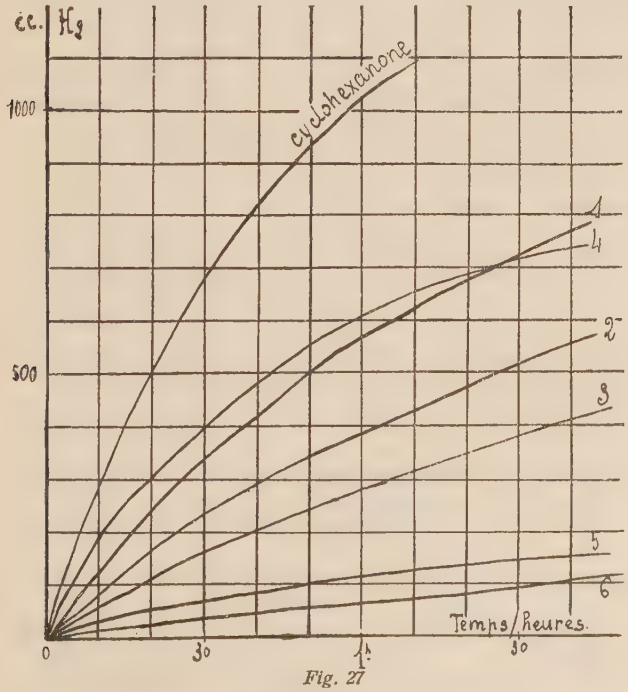


Fig. 27

C. — Dicétones

Nous avons tenté d'hydrogéner des dicétones : par exemple l'acétonylacétone, mais elle est très peu soluble dans l'hexane, et provoque l'agglomération du catalyseur contre les parois du vase ce qui empêche d'effectuer des déterminations exactes. Il en est de même pour les dicétones aromatiques, telles que le benzile et la benzoylacétone.

D. — Cétones cycliques Cyclohexanone

Nous avons pu remarquer que la cyclohexanone se rapproche des cétones aliphatiques :

Conc: 10°/₀. Vol. tot. 50 cc. T=12°. Catal. 1 g. de Ni. Vitesse/min. 30 cc. **(Courbe fig. 27).**

INFLUENCE DES ALCALIS

Dans le cas des cétones, on constate une influence très nette des alcalis sur la vitesse d'hydrogénation. C'est ainsi que, si au cours de l'hydrogénation de l'acétone dans l'alcool, on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de soude, on constate immédiatement une augmentation de la vitesse, qui diminue ensuite progressivement et lentement jusqu'à la fin de l'hydrogénation. (Courbe fig. 28).

Acétone dans l'alcool. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10°/₀. T=19°. Catalyseur 1 g de nickel	
Milieu neutre : vitesse/min. : 8 cc.	Milieu alcalin : vitesse/min. : 29 cc.

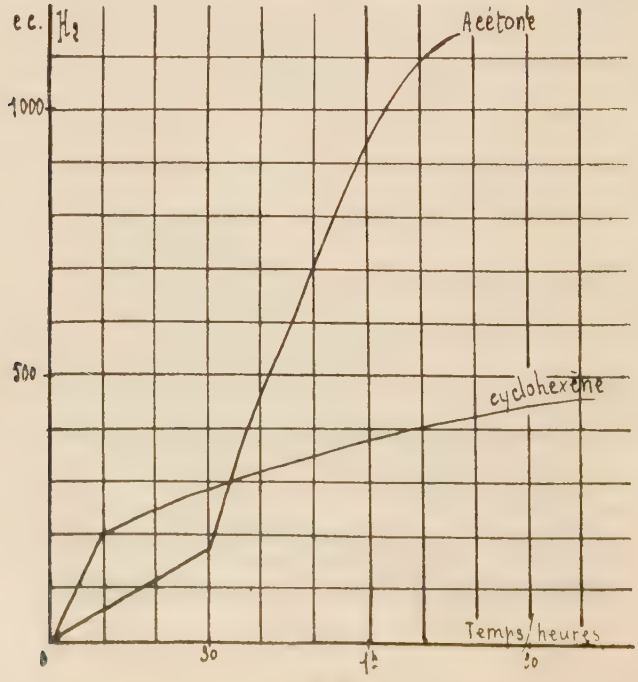


Fig. 28

On explique facilement cette variation de la vitesse en considérant que sous l'action des alcalis, les cétones ont tendance à prendre la forme énolique :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = CH_2 = COH\text{-}CH_3$$

Ainsi, au lieu de fixer l'hydrogène sur une double liaison entre carbone et oxygène, nous le fixons sur une double liaison entre carbones. Ce résultat confirme ce qui est déjà connu, que la liaison éthylénique a pour l'hydrogène une affinité plus grande que la double liaison du carbonyl.

On peut observer une action inverse de la soude si l'on traite le cyclohexène en solution dans l'alcool pur : si après 10 min. d'hydrogénation on ajoute un peu de soude, on note une diminution de la vitesse.

Cyclohexène dans alcool. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10%. T=19°. Catalyseur 1 g. de nickel.	
Milieu neutre : vitesse/min. : 20,5 cc.	Milieu alcalin : vitesse/min 5 cc.

Nous avons montré précédemment (indène dans eau), que le pH du milieu est sans action sur le catalyseur, et nous pensons qu'ici, l'action de la soude doit s'exercer sur le cyclohexène. (Courbe fig. 28). (1).

3) Etude des dérivés éthyléniques et acétyléniques

Dérivés éthyléniques

Les composés éthyléniques que nous avons examinés ont été soigneusement purifiés au préalable en les distillant sur du nickel fraîchement réduit. Ils s'hydrogènent assez rapidement en donnant le carbure saturé correspondant.

1) *Cyclohexène.* (Essai 1). — Le premier essai a été effectué avec du cyclohexène purifié par contact avec un catalyseur; il s'hydrogène très rapidement avec une vitesse presque constante jusqu'à la fin de l'opération.

2) *Méthylcyclohexène.* (Essai 2). — Purifié par distillation sur du nickel, il s'hydrogène beaucoup plus lentement que le cyclohexène.

(1) Dans le cas des aldéhydes, la détermination des vitesses d'hydrogénation n'a pu être effectuée convenablement en raison des difficultés rencontrées dans la purification de ces substances.

3) *Styrolène.* (Essai 3). — Il se transforme très rapidement en éthylbenzène. Sa vitesse d'hydrogénation est un peu supérieure à celle du cyclohexène.

4) *Stilbène.* (Essai 4). — Il peut être considéré comme un dérivé du styrolène, dans lequel un hydrogène fixé sur le carbone éthylénique a été remplacé par un noyau benzénique. Nous nous trouvons en présence d'une molécule beaucoup plus lourde qui s'hydrogène plus lentement.

5) *Alcool cinnamique.* (Essai 5). — L'alcool cinnamique a servi comme étalon. Si on compare sa vitesse d'hydrogénation à celle des carbures on constate qu'il s'hydrogène plus lentement.

6) *Octène.* (Essai 6). — L'octène s'hydrogène très rapidement; sa vitesse est presque comparable à celle du cyclohexène.

Dérivés éthyléniques dans l'hexane. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 11°. Catalyseur: 1 g. de Ni.						
Essais n°	1	2	3	4	5	6
Vitesse/min. cc.	62	10	76	25	6	51

Les courbes sont représentées sur la fig. 29.

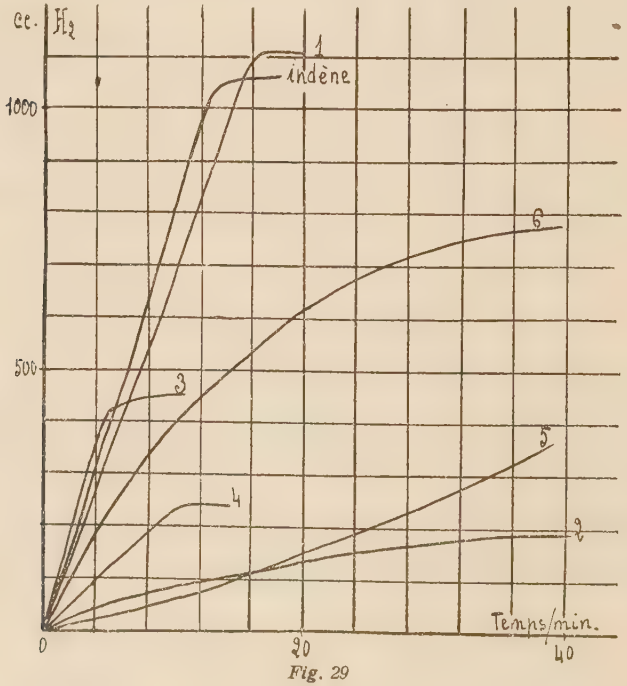


Fig. 29

Composés acétyléniques

Nous avons traité un composé acétylénique vrai : le phénylacétylène, et un composé acétylénique bisubstitué : l'amide octine-carbonique.

Hydrogénation du phénylacétylène. — Le phénylacétylène s'hydrogène plus lentement que le styrolène, mais la courbe présente un point d'inflexion et la vitesse augmente rapidement après l'addition d'une molécule d'hydrogène. (Courbe I, fig. 30).

Phénylacétylène dans l'hexane. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 %. T = 19°. Catalyseur : 1 g. de Ni.	
Vitesse/min. initiale : 16 cc.	Après avoir fixé H_2 : vitesse/min. 71 cc.

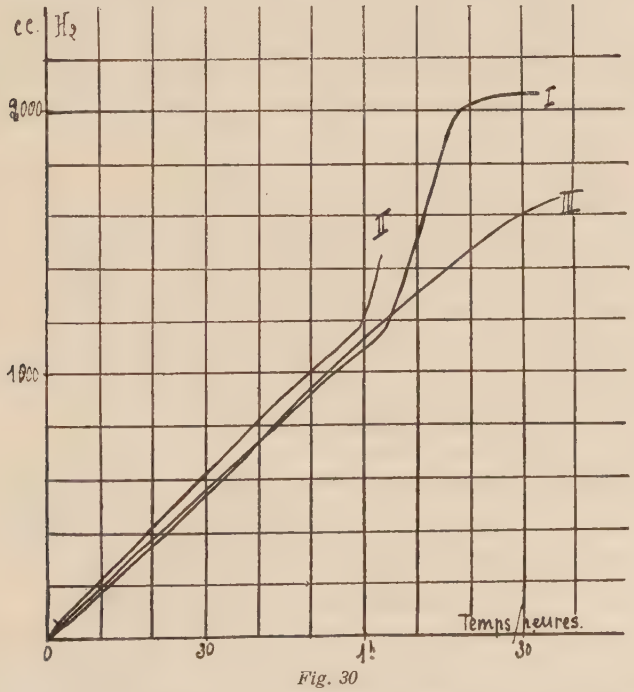


Fig. 30

Le phénylacétylène, comme tous les carbures acétyléniques vrais, donne un dérivé cuivreux coloré. Cette réaction a permis de suivre l'hydrogénation du phénylacétylène et de

fixer le moment où ce carbure est en totalité transformé. Au cours d'une première hydrogénation, de petites quantités de solution ont été prélevées à intervalles réguliers et additionnées de réactif cuivreux : la présence de phénylacétylène est indiquée par la formation de précipité jaune caractéristique de phénylacétylure de cuivre. Autant que la vitesse d'hydrogénation correspond à la première partie de la courbe, la réaction est positive; après le point d'inflexion la réaction devient négative.

Dans une deuxième expérience, l'hydrogénation est arrêtée dès que la réaction avec le chlorure cuivreux devient négative. (Courbe II, fig. 30).

Après séparation du catalyseur et distillation du solvant, on constate qu'il reste encore 2 gr. de styrolène. Celui-ci a été isolé sous forme de dibromostyrolène fondant à 74°.

L'examen des courbes d'absorption montre que tant qu'il subsiste du carbure acétylénique vrai, l'hydrogénation est ralentie; dès que celui-ci a disparu, on retrouve la vitesse correspondante à celle du styrolène.

Hydrogénation de l'amide octine-carbonique

Si l'on traite un composé acétylénique bisubstitué tel que l'amide octine-carbonique, l'on ne constate aucune variation de vitesse: le passage du composé acétylénique au composé saturé se fait d'une manière continue. (Courbe III, fig. 30).

L'amide octine-carbonique s'hydrogène avec une vitesse à peu près égale à celle du phénylacétylène.

Amide octine-carbonique dans hexane. Vol. tot. 50 cc. Conc. 10 /₀. T = 19°. Catalyseur: 1 g. de Ni.
Vitesse/min. cc.: 16,6

4) Etude des phénols et de leurs dérivés

Phénol. — De nombreux auteurs ont effectué l'hydrogénation du phénol au moyen du nickel, soit en système gazeux : Sabatier-Senderens, soit en milieu liquide : Brochet, Senderens, etc. Ils opéraient avec de l'hydrogène sous pression, à des températures de 150 à 200°.

Si dans la plupart des cas, il faut élever la température d'une hydrogénation, cela provient de petites quantités d'impuretés qui paralysent le catalyseur. En effet, après des purifications par le nickel réduit, ainsi que nous l'avons fait pour les produits précédents, et en utilisant un solvant à faible moment électrique tel que l'hexane, nous avons hydrogéné le phénol, avec un catalyseur au nickel, en milieu liquide, à une température de 10 à 12° et en présence d'hydrogène à la pression ordinaire.

Voici les déterminations que nous avons faites :

Phénol dans l'hexane. Vol. tot. 50 cc. Concentration 10 %. Catalyseur : 1 g de nickel				
Essais n°	1	2	3	4
vitesse/heure cc.	28 (T=40°)	10 (T=11°) 38 (T=30°)	22 (T=30°) 34 (T=40°)	27 (T=38°)

(essais 2 et 3, phénol purifié sur nickel réduit).

Les courbes sont représentées sur la fig. 31.

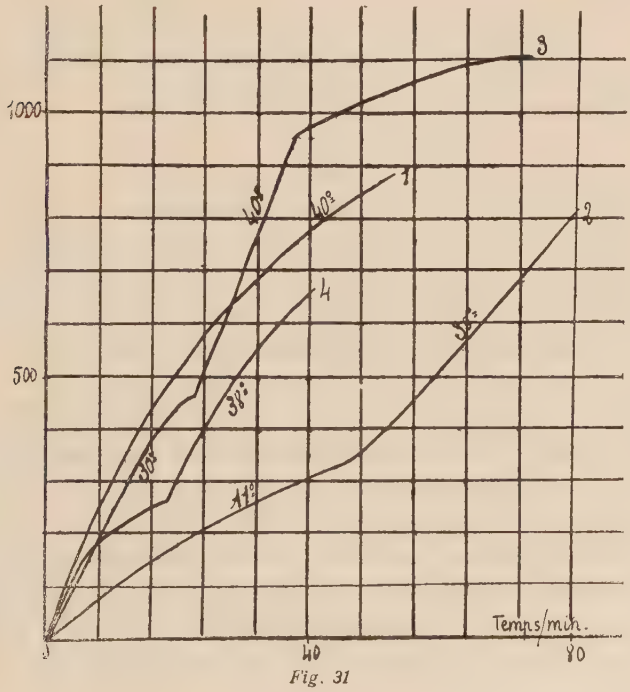


Fig. 31

Crésols. — Nous avons essayé d'hydrogéner les trois crésols : ortho, méta et para. Ils s'hydrogènent beaucoup plus lentement que le phénol; il semble que l'ordre des vitesses décroissantes soit : para, ortho, méta. Mais on ne peut faire des comparaisons exactes car les vitesses sont très faibles, de l'ordre de 100 à 200 cc. en 24 heures, et dans ce cas, les erreurs relatives peuvent être très grandes.

Diphénols. — Nous avons utilisé les trois diphénols : pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone.

Ils ont été purifiés par contact à l'état liquide, avec du nickel réduit, puis par recristallisation. Mais de même que dans le cas des crésols, les vitesses sont très faibles, à peu près du même ordre, et ne nous permettent pas de faire un classement très net. Cependant il semble que la vitesse diminue de la pyrocatéchine à la résorcine et à l'hydroquinone.

Dans l'ensemble, on voit que les dérivés du phénol : crésols et diphénols, s'hydrogènent moins vite que le phénol.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre nous comparerons les différentes fonctions dont nous avons étudié l'hydrogénation.

Cétones

A. — *Cétones aliphatiques*

Si on compare l'acétone et la méthyléthylcétone, on constate une diminution de la vitesse pour cette dernière, montrant que l'introduction d'un nouveau groupement CH_2 retarde l'hydrogénation, et nous avons observé que, à mesure que le groupement carbonyl est compris entre des carbones de plus en plus ramifiés, la vitesse d'hydrogénation diminue: ainsi la propione se classe après la méthyléthylcétone et même après la méthypropylcétone ; pour la méthylisopropylcétone, la vitesse est encore plus petite.

Cette première série de corps confirme la théorie de l'empêchement stérique : les radicaux plus compliqués au voisinage de la fonction en rendent l'accès plus difficile pour les molécules d'hydrogène qui doivent réagir.

Il nous a paru intéressant de mettre en rapport les vitesses d'hydrogénation et les moments électriques, ainsi que nous l'avons fait pour les solvants. Si nous prenons les moments électriques calculés par Smyth, on a :

Vitesses		Moments électriques	
acétone	47 cc.	acétone	1,93
méthyléthylcétone	38 —	méthyléthylcétone	1,95
méthylpropylcétone	36 —	méthylpropylcétone	[illegible]
propione	30 —	propione	2,08
méthylhexylcétone	4 —	méthylhexylcétone	2,21

Le moment électrique croît par suite de l'introduction d'un radical dans une molécule : le moment des dérivés disubstitués de l'acétone, est plus élevé que celui des dérivés monosubstitués.

Nous voyons que dans ce cas, on peut expliquer par des variations des propriétés électriques de la molécule, ce que l'on explique au moyen de la théorie de l'empêchement stérique. Ceci conduit à penser que l'empêchement stérique n'est pas uniquement une question de volume, mais peut être lié aux propriétés électriques.

B. — *Cétones aromatiques*

Considérons la série des cétones aromatiques que nous avons hydrogénées ; elles se classent de la façon suivante par vitesse décroissante : benzylacétone, acétophénone, méthylacétophénone, propiophénone, benzophénone, dibenzylcétone. A mesure que la complexité du radical augmente la vitesse d'hydrogénation diminue. Cependant, on observe que la benzylacétone s'hydrogène plus rapidement que l'acétophénone, quoique le radical benzyl de la benzylacétone soit plus compliqué. Nous sommes obligés de faire intervenir ici l'action du noyau benzénique : il est plus éloigné de la fonction cétone que dans l'acétophénone et par suite a une influence moins grande sur la fonction; ceci nous montre que les radicaux n'agissent pas seulement par l'espace qu'ils occupent, mais par leur caractère propre, probablement leur caractère électrique. Si nous comparons la benzophénone et la dibenzyl-

cétone, dans lesquelles existent de part et d'autre des radicaux lourds, nous voyons que pour ces cétones, la vitesse d'hydrogénation a diminué considérablement; dans ces deux cas, cette vitesse étant très petite, il est difficile d'établir une comparaison et d'apprécier l'influence de l'éloignement du noyau benzénique.

C. — *Cétones cycliques*

Les cétones cycliques telles que la cyclohexanone, se rapprochent des cétones aliphatiques. La vitesse observée avec la cyclohexanone est comparable à celle de la méthylpropylcétone.

Composés éthyléniques et acétyléniques

Composés éthyléniques

Les corps à liaison éthylénique s'hydrogènent en général avec facilité et la vitesse reste à peu près constante jusqu'à la fin de l'opération. Nous avons examiné une série de composés éthyléniques et nous avons pu classer leurs vitesses d'hydrogénation dans l'ordre suivant : styrolène, indène, cyclohexène, octène, stilbène, alc. cinnamique, méthylcyclohexène.

Considérons quelques-uns de ces corps : le styrolène, l'indène, le stilbène et l'alcool cinnamique. Nous constatons que la vitesse diminue en passant du styrolène à l'indène et au stilbène : à la plus petite vitesse correspond bien la molécule la plus compliquée. D'autre part l'alcool cinnamique, que nous pouvons comparer à ces carbures comme dérivé du styrolène par remplacement de H. par CH_2OH, a une vitesse beaucoup plus petite que le styrolène et même que le stilbène; si on adopte la théorie de l'empêchement stérique, on voit ici que l'influence exercée par le groupement CH_2OH est plus grande que celle exercée par C_6H_5 et ces résultats vont à l'encontre de cette théorie.

Composés acétyléniques

L'étude des composés acétyléniques nous a conduits à des résultats très curieux: nous avons constaté que le mécanisme de l'hydrogénation des carbures monosubstitués ou acétyléniques vrais est très différent de celui des dérivés disubstitués.

Hydrogénation du phénylacétylène. — Quand on hydrogène le phénylacétylène, on constate que, au début, l'hydrogé-

nation est lente, puis à un moment donné, la vitesse croît brusquement. De l'examen des courbes, nous avons pu déduire que la vitesse correspondant à l'hydrogénation accélérée était identique à celle du styrolène. D'autre part si on examine la courbe, on constate que le point où se produit le changement de vitesse correspond à peu près à la fixation d'une molécule d'hydrogène sur le phénylacétylène. (1) Nous avons remarqué que l'augmentation de vitesse correspondait à la disparition du phénylacétylène : dès que celui-ci est complètement transformé en styrolène, la vitesse augmente brusquement et devient égale à celle qui est observée dans le cas du styrolène pur.

Le phénylacétylène agit sur le catalyseur et le bloque en quelque sorte par suite du caractère électronégatif du CH acétylénique. Cette anomalie ne se manifeste pas dans l'hydrogénation des composés acétyléniques bisubstitués tels que l'amide octine-carbonique : ici l'hydrogénation se poursuit d'une manière continue.

Nous avons déjà fait remarquer que le styrolène ne s'hydrogène que lorsque tout le phénylacétylène est transformé, ce qui prouve que le phénylacétylène est plus facile à hydrogéner, et nous observons ce fait curieux : quoique le phénylacétylène soit plus facile à hydrogéner, il s'hydrogène plus lentement que le styrolène.

Ces expériences mettent en évidence la sensibilité du catalyseur à la substance à hydrogéner. Ce n'est pas le passage de la triple à la double liaison qui nécessite une activité plus grande, mais on voit nettement que c'est le carbure acétylénique vrai qui paralyse le catalyseur, puisque dès que celui-ci a disparu de la solution, l'hydrogénation reprend avec une vitesse normale.

---

(1) Une variation du même ordre a été observée par MM. Mignonac et Vanier de Saint-Aunay dans l'hydrogénation des carbures acétyléniques vrais, obtenus par condensation de l'acétylène, en utilisant le platine comme catalyseur. Ces auteurs ont constaté que l'accroissement de vitesse correspondait à la disparition des acétyléniques vrais (expériences inédites).

On pourrait envisager l'hypothèse de Lebedef, Kobliansky et Yakubchik (1), d'un composé intermédiaire qui serait particulièrement stable dans le cas des dérivés acétyléniques vrais; mais il suffit d'une trace de corps pour que l'empêchement subsiste et par suite cette hypothèse ne nous paraît que difficilement acceptable.

On a d'ailleurs observé des résultats analogues en hydrogénant de très petites quantités de produit avec des quantités de catalyseur proportionnellement beaucoup plus grandes (20 fois). (2).

Nous pensons qu'il faut plutôt considérer le caractère électrique du corps à hydrogéner et l'influence stabilisante qui peut en résulter sur les systèmes labiles qui interviennent dans la catalyse.

(1) Lebedef, Kobliansky, Yakubchik: Chem. Soc. t. 127. 1925. p. 417.
(2) G. Mignonac et R. Vanier de Saint-Aunay: loc. cit.

CHAPITRE III

Etude du mécanisme de l'hydrogénation du phénol

En purifiant soigneusement les phénols, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, nous sommes parvenus à réaliser des hydrogénations à basse température en milieu liquide et en présence d'hydrogène à la pression atmosphérique. Nous avons profité de ces circonstances pour reprendre l'étude du mécanisme de l'hydrogénation du phénol.

Le phénol a été hydrogéné par de nombreux auteurs, soit en système gazeux : Sabatier et Senderens, soit en milieu liquide : Willstoetter et Hatt, Brochet, Vavon, Grignard, etc... On a observé à plusieurs reprises, au cours de ces hydrogénations que le cyclohexanol formé était mélangé à une quantité plus ou moins importante de cyclohexanone.

Sabatier et Senderens (1), en 1903 traitent le phénol en système gazeux. Ils dirigent sur du nickel réduit chauffé à 215-230°, un mélange de vapeurs de phénol et d'hydrogène en excès : il y a formation de cyclohexanol, mais celui-ci, sous l'action du nickel est dissocié et le liquide condensé contient une forte proportion de cyclohexanone : la proportion en cyclohexanone diminue d'autant plus qu'on augmente la concentration en hydrogène ou qu'on baisse la température; c'est ainsi que Sabatier et Senderens transforment le mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol primitivement obtenu en cyclohexanol presque pur, en faisant passer les vapeurs de ce mélange avec de l'hydrogène en excès sur du nickel réduit chauffé à 140°.

En 1913, Brochet (2) en opérant en milieu liquide, en présence de nickel, avec de l'hydrogène sous pression de 10 à 15 kg., vers 50°, fait remarquer que, en raison de la basse température à laquelle il opère, le produit obtenu est rigoureusement pur et exempt de cyclohexanone. Mais l'observa-

(1) Sabatier Senderens: C. R. t. 137. 1903. p. 1025.
(2) Brochet: Bull. Soc. Chim. t. 13. 1913. p. 197.

tion de Brochet avait été faite après hydrogénation totale, et cet auteur ne s'est pas préoccupé des produits intermédiaires.

Vavon et Détrie, et Vavon et Berthon d'une part, Grignard et Mingasson de l'autre, se sont attachés à étudier le mécanisme de l'hydrogénation du phénol.

Les premiers (1) en 1912, ont fixé l'hydrogène sur le phénol en présence d'un catalyseur au platine et en opérant à une température variant de — 10 à +60° (2). En arrêtant l'hydrogénation avant qu'elle soit achevée, ils ont pu déceler la cyclohexanone, par sa combinaison bisulfitique. Ils ont pu la doser aux différents instants de l'expérience sous forme de dipypéronylidène-cyclohexanone. Ils ont ainsi observé que la cyclohexanone passait par un maximum et disparaissait totalement en fin de réaction.

Plus tard, en 1925, Vavon et Berthon (3) ont repris cette étude en opérant avec du nickel, en milieu liquide, à 190-200° et avec de l'hydrogène sous une pression de 3 à 5 kg. Ils ont également décelé la présence de cette cétone comme produit intermédiaire par la formation de semicarbazone.

Grignard et Mingasson (4) en 1927, ont entrepris des recherches dans des conditions un peu différentes; ils ont diminué la concentration en hydrogène de façon à arrêter l'hydrogénation à la formation de cétone, en opérant sous pression réduite : 18 mm. et à 150°, en présence de nickel réduit. Ils ont isolé la cétone et même la forme énolique de la cyclohexanone à l'état d'éther acétique.

Interprétation des résultats

Ces auteurs admettent que l'hydrogénation du noyau benzénique est progressive et qu'il y a formation intermédiaire de cyclohexanone qui se transforme en cyclohexanol. Grignard et Mingasson ont pensé que la cyclohexanone provenait de la tautomérisation du tétrahydrophénol ou cyclohoxanonenénol, dont ils ont pu démontrer l'existence.

(1) Vavon et Détrie: C. R. t. 172. 1921. p. 1231.
(2) Les températures des différents essais ne sont pas mentionnées.
(3) Vavon et Berthon: Bull. Soc. Chim. t. 37. 1925. p. 296.
(4) Grignard et Mingasson: Bull. Soc. Chim. t. 41. 1927. p. 22 et 761.

Etude du mécanisme

Nous avons effectué des hydrogénations du phénol à basse température (11°) et nous nous sommes arrêtés après fixation d'une molécule d'hydrogène. Si l'hydrogénation est progressive, nous sommes dans de bonnes conditions pour déceler les termes intermédiaires. Nous avons cherché à identifier la cyclohexanone par sa combinaison bisulfitique, et l'énol lui-même par formation de son éther acétique ou de son dérivé bromé. Dans aucun cas nous n'avons pu déceler la présence du cyclohexanone ni d'énol. Ces résultats allant à l'encontre de ceux de Vavon et de Grignard, nous avons cherché à les expliquer.

On sait que la rupture du noyau benzénique exige une certaine puissance du catalyseur; en conséquence, il paraît surprenant, à première vue, que, au cours de l'hydrogénation, l'énol formé ne soit pas hydrogéné avant le phénol. Et nous pensons que la cyclohexanone mise en évidence au cours de l'hydrogénation en milieu liquide par les auteurs que nous venons de citer, doit être formée suivant le mécanisme indiqué par MM. Sabatier et Senderens, dans le cas de la catalyse en système gazeux. Mais pour adopter cette manière de voir, il faudrait montrer que la déshydrogénation du cyclohexanol est possible à basse température et en milieu liquide.

Nous avons fait une série d'expériences en vue de mettre en évidence la déshydrogénation du cyclohexanol.

Déshydrogénation du cyclohexanol

Essai 1. — 5 gr. de cyclohexanol que nous avons au préalable agités énergiquement avec une solution de bisulfite afin d'éliminer toute trace de cyclohexanone, étaient mis en contact avec 1 gr. de nickel fraîchement réduit et portés au voisinage du point d'ébullition. Au bout de quelques heures, nous avons pu recueillir de l'hydrogène et constater la présence de cyclohexanone dans la solution, en la précipitant sous forme de combinaison bisulfitique.

Les expériences de Vavon et Berthon, sur l'hydrogénation en présence de platine, dans lesquelles il était montré que

la cyclohexanone passait par un maximum, nous ont conduits à penser que cette déshydrogénation pouvait avoir lieu dans ce cas et que celle-ci devait être favorisée par la présence de phénol qui en fixant l'hydrogène diminue la concentration de ce gaz.

Nous avons étudié la déshydrogénation en présence de phénol.

Essai 2. — Nous avons chauffé à 160° un mélange de 2 gr. de cyclohexanol, 2 gr. de phénol et 1 gr. de nickel réduit. Nous n'avons constaté aucun dégagement d'hydrogène, mais nous avons pu caractériser par précipitation de la combinaison bisulfitique, la cyclohexanone dans la solution. Par conséquent vers 160°, à la pression atmosphérique, le cyclohexanol perd de l'hydrogène et donne la cyclohexanone. Dans le premier essai, l'hydrogène se dégage, dans le deuxième, il se fixe sur le phénol.

Nous avons cherché à abaisser encore la température de dissociation du cyclohexanol en diminuant la concentration en hydrogène par l'emploi du vide.

Essai 3. — 4 parties de phénol : 20 gr. et une partie de cyclohexanol : 5 gr. sont mélangés avec 1 gr. de nickel fraîchement réduit et chauffés à 85°, sous une pression de 20 mm. Nous nous trouvons ainsi presque dans les conditions que Grignard et Mingasson avaient choisies pour leurs recherches, mais à une température bien inférieure, puisqu'ils opéraient à 150°. Dans ces conditions après quelques heures, nous avons précipité la combinaison bisulfitique de la cyclohexanone : nous avons régénéré et identifié la cyclohexanone.

Nous avons fait un nouvel essai à plus basse température et sous pression plus réduite.

Essai 4. — 4 parties de phénol.
1 partie de cyclohexanol
1 gr. de nickel réduit
pression : 2 mm. température : 40°.

Après 5 à 6 heures, essai au bisulfite : positif.

Ceci montre que sous une faible pression d'hydrogène, la dissociation du cyclohexanol peut commencer vers 40°, et

indique que dans les conditions où opéraient Vavon et Berthon d'une part, Grignard et Mingasson de l'autre, le cyclohexanol peut être dissocié en cyclohexanone, laquelle peut se transformer partiellement en énol.

D'autre part, le platine étant à la fois un catalyseur d'hydrogénation et de déshydrogénation plus actif que le nickel, on conçoit que Vavon et Détrie, opérant à la pression et à la température ordinaires, aient décelé la cyclohexanone comme produit intermédiaire.

La cyclohexanone observée ne provient pas nécessairement de l'hydrogénation progressive du phénol, mais peut résulter de la dissociation du cyclohexanol formé, suivant le mécanisme de MM. Sabatier et Senderens.

Dans certaines conditions particulières de température, concentration en hydrogène, nature du milieu (excès de phénol) conditions dans lesquelles il peut y avoir un équilibre, la déshydrogénation peut avoir lieu, on observe la présence de cyclohexanone ou d'énol.

Dans les conditions où nous nous sommes placés, nous avons pu montrer que le phénol fixe directement trois molécules d'hydrogène pour se transformer en cyclohexanol.

QUATRIÈME PARTIE

CONCLUSION

Dans le présent travail :

I. — Nous avons confirmé le rôle très important des impuretés que peuvent renfermer soit le solvant, soit la substance à hydrogéner, même à l'état de traces infimes, dans l'hydrogénation catalytique en milieu liquide. Ces impuretés peuvent empêcher l'hydrogénation ou modifier très sensiblement sa vitesse, et nous avons montré que pour obtenir des résultats comparables permettant d'effectuer des mesures, il était nécessaire de les éliminer complètement : nous avons donné un procédé d'élimination qui conduit à des vitesses d'hydrogénation constantes.

II. — Nous avons déterminé l'influence de la concentration sur la vitesse d'hydrogénation et montré qu'il existe des limites de concentrations entre lesquelles la vitesse est constante; les limites varient avec les différents solvants.

III. — En étudiant différents solvants, nous avons pu remarquer que la nature du solvant avait une très grande influence sur la vitesse et nous avons observé une relation entre cette influence et les constantes électriques des molécules du solvant.

IV. — Nous nous sommes préoccupés du rapport qui existe entre la structure des substances à hydrogéner et leur vitesse d'hydrogénation : si nous avons été limités dans cette étude par les difficultés de purification des substances à traiter, nous avons pu, néanmoins, déterminer pour un certain nombre d'entre elles les influences structurales.

V. — L'étude du mécanisme de l'hydrogénation des composés acétyléniques vrais nous a montré que l'hydrogénation de ces substances a lieu d'une manière discontinue tandis que

l'hydrogénation des carbures acétyléniques bisubstitués a lieu d'une manière continue. Ces faits nous ont permis de mettre en évidence que les carbures acétyléniques vrais exercent une action retardatrice sur le catalyseur.

VI. — Enfin nous avons repris l'étude du mécanisme de l'hydrogénation du phénol et nous avons montré que contrairement à ce que pensaient certains auteurs, la transformation du phénol en cyclohexanol a lieu sans formation de cyclohexanone comme terme intermédiaire.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

TENSION SUPERFICIELLE ET POIDS MOLÉCULAIRES

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 5 Juin 1930
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 7 Juin 1930
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.